3.

Untersuchungen

über die

chemische Constitution

der

Hauptbestandtheile der Ochsengalle.

Der philosophischen Facultät

der

Ludwigsuniversität Giessen

zur Erlangung der

venia legendi

vorgelegt

von

Dr. Adolph Strecker.

Giessen, 1848.

Druck von Wilhelm Keller.

Es war hauptsächlich das Studium der Zersetzungsproducte der Cholsäure und der Choleïnsäure, welches über die Constitution dieser Säuren Aufschlufs gab und ich werde daher in der Beschreibung mit den Zersetzungsproducten dieser Säuren beginnen.

Zersetzungsproducte der Cholsäure.

a) *Durch Alkalien.* Versetzt man die Lösung eines cholsauren Salzes mit Kalilauge, doch so, dafs das cholsaure Kali nicht abgeschieden wird und erhitzt zum Kochen, so entweicht eine Spur von Ammoniak und man bemerkt einen eigenthümlichen Geruch. Indem durch das Verdampfen von Wasser die Lauge concentrirter wird, scheidet sich anfangs ein amorphes Kalisalz aus; wenn aber das Kochen 24—36 Stunden lang fortgesetzt wird, erscheint das abgeschiedene Salz in krystallinischen Massen. Man setzt am Besten von Zeit zu Zeit soviel kochendes Wasser zu, dafs Alles gelöst bleibt und nur zuletzt concentrirt man die Lauge, läfst sie erkalten und trennt die abgeschiedene krystallinische Masse durch ein leinenes Tuch von der Flüssigkeit. Man prefst hierauf die Krystalle stark aus, löst sie in Wasser auf und versetzt die meistens nur wenig gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch eine harzartige, weifse Masse niederfällt, die anfangs zähe und in Fäden ziehbar, nach einiger Zeit aber fest und zerreiblich geworden ist. Durch Auflösen in kochendem Alkohol, Aether, oder am besten in einer Mischung beider, erhält man nach einiger Zeit Krystalle, die alle Eigenschaften der Cholsäure Demarçay's zeigen, welche ich Cholalsäure genannt habe.

Die von den Krystallen des Kalisalzes getrennte Kalilauge entwickelt beim Eintrocknen und Schmelzen des Kalihydrats eine reichliche Menge von Ammoniak; sie enthält mithin noch einen stickstoffhaltigen Körper, dessen Gewinnung aus der beträchtlichen Kalimenge mit grofsen Schwierigkeiten verbunden ist. Nachdem ich mich daher durch Versuche überzeugt hatte, dafs

durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat aus der Cholsäure ebenfalls Cholalsäure erhalten wird, zog ich die Anwendung von Baryt der von Kali vor, indem nicht nur sämmtliche Producte mit grofser Leichtigkeit erhalten werden können, sondern auch durchaus keine Färbung eintritt.

Ich löste die Cholsäure in Barytwasser auf und brachte in einer Retorte etwa soviel Barythydrat hinzu, als beim Kochen mit Leichtigkeit gelöst wurde. An die Retorte befestigte ich mittelst eines Korkes eine etwa 5′ lange Glasröhre, deren anderes um einen spitzen Winkel gebogenes Ende, mit einem Liebig'schen Kühlapparat in Verbindung gebracht wurde. Beim Kochen der Flüssigkeit in der Retorte auf einer Spirituslampe condensirt sich der gröfste Theil des Dampfes in der Glasröhre und fliefst in die Retorte zurück, so dafs durch Reguliren der Flamme es leicht gelingt, die Flüssigkeit in der Art im Kochen zu erhalten, dafs kein Tropfen derselben in den Kühlapparat übergeht und bei Anwendung hinreichend grofser Spiritusbehälter kann man den Apparat 12 Stunden oder länger im Kochen sich selbst überlassen. Es entweicht hierbei wenig Ammoniak und ein in das Kühlrohr gestecktes feuchtes Curcumapapier färbt sich nach längerer Zeit braun. Die an dem oberen Theil der Steigröhre sich condensirenden Tropfen haben ein von Wasser verschiedenes Aussehen; sie rinnen in Streifen ölartig herab und wenn man durch stärkeres Kochen einen Theil übergehen läfst, so bemerkt man, dafs die Tropfen ölartig fliefsen und den eigenthümlichen, beim Kochen der Galle mit Alkalien entstehenden Geruch im höchsten Grade besitzen. Ich habe meistens das Kochen 24 Stunden lang fortgesetzt, um der vollkommenen Zersetzung sicher zu seyn, welche indessen meistens schon nach 12 Stunden beendigt ist, obgleich die Ammoniakentwickelung selbst nach 48—60stündigem Kochen fortdauert.

Die Flüssigkeit in der Retorte bleibt vollkommen klar und farblos und gesteht beim Abkühlen zu einer festen krystallinischen

Masse, die aus einem Gemenge von Barythydrat und cholalsaurem Baryt besteht. Man wirft dieselbe auf ein Filter, wäscht sie mit kochendem Wasser etwas aus und zersetzt den in Wasser ziemlich schwerlöslichen Rückstand mit Salzsäure. Die Cholalsäure scheidet sich hierbei harzartig ab und die Lösung enthält nur Chlorbarium. Die Flüssigkeit, welche von dem cholalsauren Baryt abfiltrirt wurde, wird mit dem Waschwasser vereinigt und durch Einleiten von Kohlensäure, der aus der Lösung hierdurch abscheidbare Theil des Baryts gefällt. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, filtrirt sie von dem kohlensauren Baryt ab und zersetzt endlich mittelst Salzsäure den gelösten cholalsauren Baryt. Ein kleiner Theil der Cholalsäure bleibt in dem mittelst Kohlensäure gefällten kohlensauren Baryt und läfst sich durch Behandlung desselben mit kohlensaurem Ammoniak auflösen und durch Fällen der Lösnng mit einer Säure gewinnen. Man hat demnach die Cholalsäure in 3 verschiedenen Portionen, aber ich wandte dieses Verfahren vorzugsweise an, statt die ganze Masse mit Salzsäure zu sättigen und die Cholalsäure auf einmal abzuscheiden, um nicht allzugrofse Mengen von Chlorbarium in Lösung zu erhalten und die Aufsuchung der gelöst bleibenden Substanzen zu erschweren. Die gefällte Cholalsäure läfst man so lange in der Flüssigkeit, bis sie fest und zerreiblich geworden ist, was man durch Zusatz weniger Tropfen Aether beschleunigen kann. Man bringt sie hierauf auf ein Filter, wäscht sie mit kaltem Wasser aus und löst sie in kochendem Alkohol auf, woraus sie beim Erkalten in Krystallen sich abscheidet. Sollten die Krystalle gefärbt seyn, was indessen bei Anwendung reiner Cholsäure nach dem beschriebenen Verfahren niemals stattfindet, so ist es zweckmäfsig, dieselben zu pulvern und mit wenig Aether auszuziehen, worin der Farbstoff vorzugsweise gelöst wird.

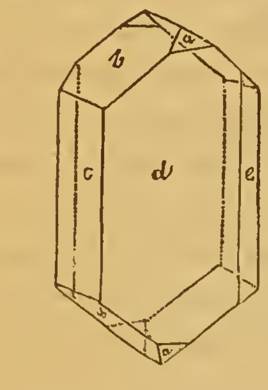
Eigenschaften der Cholalsäure. Die auf die angegebene Weise erhaltenen Krystalle, meistens Tetraëder, seltener Quadrat-

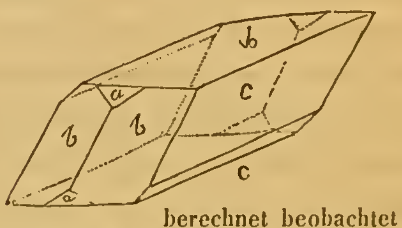
octaëder, sind farblos, glasglänzend, leicht zerbrechlich; an trockener Luft wird ihre Oberfläche bald trübe und unter Wasserverlust werden die Krystalle undurchsichtig. Sie schmecken etwas bitter, mit einem unbedeutenden süfsen Nachgeschmack. Sie erfordern 750 Theile kochendes Wasser und 4000 Theile kaltes Wasser zur Lösung. In kochendem Alkohol lösen sie sich in bedeutender Menge, aber nur langsam auf und beim Erkalten krystallisirt ein Theil wieder heraus; bei nicht vollkommen gesättigten Lösungen fängt die Krystallisation erst nach vielen Stunden an und dauert lange Zeit fort; 1000 Theile kalter Alkohol von 70 pC. behalten 48 Theile trockener Cholalsäure gelöst. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Wasser milchig getrübt und bei ruhigem Stehen scheiden sich nadelförmige, starkglänzende Krystalle aus, in der Regel vermengt mit Tetraëdern. Ein Gewichtstheil Cholalsäure bedarf 27 Theile Aether zur Lösung. Die ätherische Lösung, welche man durch Schütteln von Aether mit frisch aus der alkalischen Lösung gefällten Cholalsäure erhält, setzt bei freiwilligem Verdunsten farblose, durchsichtige Krystalle ab, welche an trockner Luft nicht verwittern. Herr Prof. Kopp hatte die Güte beide Krystallformen zu untersuchen und mir über dieselben Folgendes mitzutheilen:

Die aus der ätherischen Lösung abgesetzten Krystalle der Cholalsäure zeigen den Habitus schiefer rhombischer Tafeln und sind als solche (Fig. 2) mit allen Flächen, die daran beobachtet wurden, dargestellt (hier wäre also $b = \infty P$, $d = o P$, $c = \infty P \infty$, $a = (P \infty)$, $e = m P \infty$). Meistens zeigen sich nur die Flächen b, d und c; a tritt nur untergeordnet auf und fehlt häufig ganz; e zeigt sich nur sehr selten und dann schwach und kaum spiegelnd. Die Messung ergab die Neigung von a zu d und die von b zu c ganz gleich; ebenso wurde (so weit die Fläche e eine annähernde Messung zuliefs) die Neigung von e zu den anstofsenden Flächen c und d gleich grofs gefunden. Hiernach sind die Krystalle als grad rhombisch

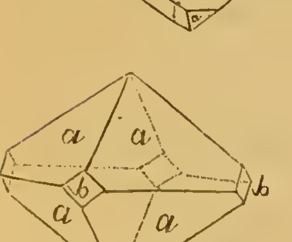
zu betrachten und ihnen die in Fig. 1 angegebene Stellung zu geben; a und b sind Flächen einer Pyramide P, c und d Flächen des vertikalen Hauptprismas ∞ P, e die makrodiagonalen Endflächen $\infty \bar{P} \infty$. Die Krystalle erhalten den monoklinometrischen Habitus dadurch, dafs von den 8 Pyramidenflächen 4 in Einer Zone liegende vorwaltend ausgebildet oder allein vorhanden sind.

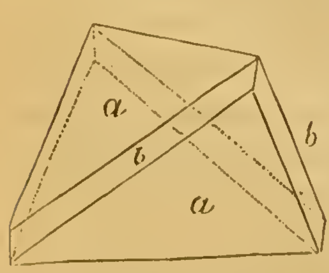
Aus den mit einem Sternchen bezeichneten der folgenden Messungen (bei diesen mufste ein sehr nahe befindlicher Gegenstand zur Hervorbringung des Spiegelbildes benutzt werden) ergiebt sich das Verhältnifs der Brachydiagonalen zur Makrodiagonalen zur Hauptaxe = 0,6036 : 1 : 0,3752.





	berechnet	beobachtet	
b : b (Fig. 1)	71°58′	71°58′	*
b : c oder a : d	125°59′	125°50′—126°	
a : b vorn	119°36′	119°40′	
a : b hinten	144°39′	144°22′	
c : d	62°15	62°15	*
e : d od. zu c hint.	148°53′	148°—149°	
d : b	74°7′	74°0′	





Die aus einer kochenden alkoholischen Lösung beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle der Cholalsäure ($C_{48} H_{40} O_{10} + 5 HO$) gehören in das quadratische System; sie zeigen sich bald als quadratische Pyramiden, deren Seitenecken abgestumpft sind (P. ∞ P ∞, Fig. 3), bald als quadratische Sphenoide, deren Seitenkanten abgestumpft sind $\left(\frac{P}{2} . \infty \text{ P } \infty, \text{ Figur 4.}\right)$

Die von mir untersuchten Krystalle spiegelten undeutlich; am sichersten mafs ich den Winkel an einem Sphenoid in einer Endkante zu 83°20′. Hiernach ist die Länge der Hauptaxe = 0,7946; an der quadratischen Pyramide die Neigung der Flächen in den Endkanten = 116°14′, in den Seitenkanten = 96°40′; an dem Sphenoid die Neigung der Flächen in den Seitenkanten = 63°46′, in sehr annähernder Uebereinstimmung mit den directen Messungen, die nur approximativ sein konnten.

Zusammensetzung. Die in Tetraëdern oder Quadratoctaëdern krystallisirte Cholalsäure verliert bei 100° sämmtliches Krystallwasser, aber es bedarf hierzu bei Anwendung von 1 Grm. Substanz mehrerer Tage. Die getrocknete Säure läfst sich auf 150° und höher erhitzen, ohne den geringsten Gewichtsverlust zu erleiden. Sie behält dabei ihre Form und bleibt undurchsichtig und weifs.

I. 0,704 Grm. Substanz in Tetraëdern verloren bei 100° 0,700 Grm Wasser.

II. 1,599 Grm. Substanz in Tetraëdern verloren bei 110° 0,1620 Grm. Wasser.

III. 0,9000 Grm. verloren bei 150° 0,0895 Grm. Wasser.

Für 100 Theile

I.	II.	III.
9,94	10,1	9,94.

Die getrocknete Säure wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und gab dabei folgende Resultate:

I. 0,2602	Grm.	Subst.	0,6730	Grm.	Kohlensäure	0,2305	Grm. Wasser
II. 0,3010	„	„	0,7780	„	„	0,2682	„ „
III. 0,3585	„	„	0,9190	„	„	0,3130	„ „

Aus diesen Zahlen berechnet sich, bei Berücksichtigung des aus dem Baryt und Kalisalze gefundenen Atomgewichts die Formel $C_{48}H_{40}O_{10}$, welche auf 100 Theile berechnet giebt:

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	II.	III.
Kohlenstoff	48	288	70,59	70,54	70,49	69,91
Wasserstoff	40	40	9,80	9,84	9,90	9,70
Sauerstoff	10	80	19,61	19,62	19,61	20,39
		408	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die im quadratischen System krystallisirte Säure enthält ferner 5 Aeq. oder 9,9 pC. Krystallwasser. Die im rhombischen System krystallisirte Cholalsäure zeigt einen anderen Wassergehalt.

0,1287 Grm. lufttrockener Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3225 Grm. Kohlensäure und 0,1160 Grm. Wasser.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{48}\ H_{40}\ O_{10} + 2$ aq.; die geringe Menge der zur Verbrennung angewandten Substanz erklärt hinlänglich die Abweichung der gefundenen und berechneten Werthe.

	Berechnet	gefunden
C_{48}	67,6	68,3
H_{42}	9,9	10,0
O_{12}	22,5	21,7
	100,0	100,0.

In dieser Form hält die Säure bei 100° noch ein Atom Wasser zurück, wie folgende Verbrennungen der bei dieser Temperatur getrockneten Säure zeigen:

I. 0,2886 Grm. Substanz gaben 0,7300 Grm. Kohlensäure und 0,2540 Grm. Wasser.

II. 0,3157 Grm. Substanz gaben 0,9020 Grm. Kohlensäure und 0,3157 Grm. Wasser.

III. 0,2252 Grm. Substanz gaben 0,5715 Grm. Kohlensäure und 0,2000 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
C_{48}	69,1	69,0	68,7	69,2
H_{41}	9,8	9,8	9,8	9,9
O_{11}	21,1	21,2	21,5	20,9
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Bei welcher Temperatur diese Säure das letzte Atom Krystallwasser verliert, habe ich nicht ausgemittelt. Ich mufs indessen erwähnen, dafs ich bei einem Versuche ein von den übrigen abweichendes Resultat erhielt.

0,661 Grm. im rhombischen System aus Aether krystallisirte Säure, verloren nach 14tägigem Stehen bei 100° 0,021 Grm. Wasser oder 3,2 pC. und bei 130° weitere 0,0052 Grm., in allem demnach 4,0 pC.

Die so getrocknete Säure gab beim Verbrennen von:

0,3182 Grm. Substanz 0,8190 Grm. Kohlensäure und 0,2780 Grm. Wasser.

In 100 Theilen demnach:

Kohlenstoff	70,2
Wasserstoff	9,7,

übereinstimmend mit der Zusammensetzung der von Krystallwasser freien Cholalsäure.

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Verhältnisse der Cholalsäure noch nicht sämmtlich so aufgeklärt sind, wie es wünschenswerth ist und dafs vielleicht auch diese Säure bei 100° *sämmtliches* Wasser verliert, nur äufserst schwierig.

Die aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in Nadeln krystallisirte Säure, scheint denselben Wassergehalt wie in der vorhergehenden Form zu enthalten. 0,982 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0235 Grm. Wasser oder 2,4 pC. und auf 140° erwärmt

0,0475 Grm. oder 4,8 pC. Bei stärkerem Erhitzen (auf 145°) schmolz die Säure theilweise und färbte sich gelb.

Hiernach scheint die Formel dieser Säure C_{48} H_{40} O_{10} + 2 aq. zu seyn; bei 100° geht ein Atom Wasser fort = 2,1 pC. und bei 140° verliert die Säure beide Atome Wasser = 4,2 pC.

Die mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirte Cholalsäure zeigt demnach ein sehr abweichendes Verhalten. Während die in Tetraëdern krsytallisirte Säure bei 100° sämmtliches Wasser verliert und hierauf bis 170° und noch höher erhitzt werden kann, ohne an Gewicht abzunehmen oder überhaupt sich zu verändern, verliert die aus Alkohol auf Zusatz von Wasser erhaltene Säure bei 100° nur die Hälfte ihres Wassergehalts und ist bei 150° schon geschmolzen, wobei sie weiteres Wasser verliert, das zu ihrer Constitution gehört. Diese Abweichungen könnten zu der Ansicht führen, dafs in der That verschiedene Säuren aus der Cholsäure entstanden seyen; aber diese Ansicht mufs sogleich aufgegeben werden, weil nicht nur die aus diesen Säuren dargestellten Salze keinen Unterschied, weder in ihren Eigenschaften, noch in ihrer Zusammensetzung zeigen, sondern auch, weil durch Anwendung eines anderen Lösungsmittels und richtiger Beobachtung der Verhältnisse jede Säure sich in einen beliebigen andern Zustand überführen läfst. Es müssen daher diese Körper als verschiedene Modificationen derselben Säure betrachtet werden und sie scheinen den früher von mir beobachteten Modificationen der Cholsäure, welche sich als *Cholsäure*, *Paracholsäure* und als *amorphe Cholsäure* darstellen läfst, zu entsprechen.

Die Cholsäure wurde schon von mehreren Chemikern analysirt, ohne dafs dieselben jedoch im Stande waren, die Formel dieser Säure festzustellen. Die erste Analyse rührt von Dumas und Pelouze*) her, welche, wie ich vermuthe, die aus Aether

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII S. 292.

krystallisirte Säure, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, verbrannten, wobei sie 67,2 pC. Kohlenstoff (C = 75) und 9,7 pC. Wasserstoff fanden, was mit der Formel $C_{48} H_{40} O_{10} + 2$ aq. nahe übereinstimmt. Später wurde sie von Theyer und Schlosser*) analysirt und zwar die bei 120° getrocknete Säure, sie fanden 69,5 — 69,8 pC. Kohlenstoff (C = 75) und 9,7 — 9,9 pC. Wasserstoff; hiermit stimmen endlich die Resultate von Gorup-Besanez **), der 69,3 — 69,6 pC. Kohlenstoff und 10,0 — 10,1 Wasserstoff fand. Diese Analysen haben im Mittel etwa 1 pC. Kohlenstoff weniger gegeben als die meinigen und es lassen sich dieselben nur durch die Annahme mit den angeführten Formeln in Uebereinstimmung bringen, dafs die früher analysirte Säure noch ½ Aeq. Wasser enthalten habe. In diesem Falle wären die theoretischen Zahlen 69,8 pC. Kohlenstoff und 9,8 pC. Wasserstoff.

Ich halte indessen diese Annahme für nicht genug gerechtfertigt, und indem ich mich auf die von mir gefundenen Thatsachen stütze, mufs ich die von den genannten Chemikern analysirten Substanzen für Gemenge der beiden Modificationen der Cholalsäure erklären, wovon ein Theil bei 120° sämmtliches Krystallwasser verloren, während ein anderer Theil ein Atom Krystallwasser behalten hat.

Cholalsaure Salze. Die Cholalsäure wird von verdünnter Kalilauge oder Natronlauge, sowie von wässerigem Ammoniak in reichlicher Menge aufgenommen. In den Lösungen der kohlensauren Alkalien löst sie sich beim Erwärmen unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Beim Abdampfen der neutralen Lösung in der Wärme scheidet sich das cholalsaure Alkali krystallinisch aus; bei freiwilligem Verdunsten dagegen bleibt es als firnifsglänzender, amorpher Rückstand. Derselbe löst sich in

---

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. L. S. 246.

**) Ebendas. Bd. XLIX S. 144.

Alkohol leicht auf und bleibt beim Verdunsten der Lösung krystallinisch zurück. Eine wässerige Lösung von cholalsaurem Kali, die etwa 3 pC. Cholalsäure enthält, zeigt folgende Reactionen. Mit *Chlorbarium* entsteht kein Niederschlag, der indessen bei concentrirteren Lösungen der Cholalsäure in Flocken erscheint; mit *Chlorcalcium* wird die ganze Flüssigkeit kleisterartig, dick und bei Zusatz weniger Tropfen Aether bilden sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit nadelförmige Krystalle. Mit *essigsaurem Kupferoxyd* entsteht ein starker, bläulichweifser Niederschlag. Mit *Manganoxydullösung* enstcht ein flockiger, halbkrystallinischer Niederschlag; mit *Quecksilberchlorid* ein weifser, beim Kochen theilweise sich lösender Niederschlag; ebenso mit *Quecksilberoxydullösung*; mit *salpetersaurem Silberoxyd* entsteht gleichfalls ein starker, weifser Niederschlag, der beim Kochen in der Flüssigkeit, ohne geschwärzt zu werden, sich theilweise löst. In Alkohol lösen sich die cholalsauren Salze sämmtlich auf.

Die cholalsauren Salze besitzen einen stark bitteren Geschmack, der zugleich wenig süfs ist.

Mit Zuckerlösung und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, zeigen sie die violettrothe Färbung wie die cholsauren Salze.

Cholalsaures Kali. Man neutralisirt die alkoholische Lösung von Cholalsäure genau mit Kali und versetzt mit Aether, worauf nach kurzer Zeit sich das Kalisalz in Nadeln ausscheidet. Auch beim Abdampfen der alkoholischen Lösung erhält man es in feinen Krystallen. Das bei 100° getrocknete Salz verträgt ohne die geringste Veränderung eine Temperatur von 150°. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und verbrennt endlich unter starkem Aufblähen.

I. 0,5460 Grm. bei 150° getrockneter Substanz hinterliefsen 0,0900 Grm. kohlensaures Kali.

0,4104 Grm. derselben Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,9627 Grm. Kohlensäure und 0,3250 Grm. Wasser.

II. 0,591 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach dem Verbrennen und Befeuchten mit Salpetersäure 0,1335 Grm. Salpeter.

0,3615 Grm. gaben 0,8470 Grm. Kohlensäure und 0,2840 Grm. Wasser.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel $C_{48} H_{39} O_9 + KO$ und geben in 100 Theilen:

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	48	288	64,56	63,98	63,90
Wasserstoff	39	39	8,74	8,79	8,73
Sauerstoff	9	72	16,14	16,05	16,85
Kali	1	47,1	10,56	11,18	10,52
		446,1	100,00	100,00	100,00.

Das *Natronsalz* der Cholalsäure gleicht in jeder Beziehung dem Kalisalze.

Ammoniaksalz. Zu seiner Darstellung leitet man Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Cholalsäure und versetzt mit Aether, worauf sich prismatische oder nadelförmige Krystalle ausscheiden. Kocht man die wässerige Lösung derselben, so entweicht Ammoniak; nach längerer Zeit trübt sich dieselbe und beim Abdampfen verbleibt eine harzartige Masse, die nur noch wenig Ammoniak enthält und sauer reagirt. Auch bei längerem Stehen des Ammoniaksalzes an der Luft verliert dasselbe Ammoniak und verhält sich demnach dem cholsauren Ammoniak vollkommen ähnlich.

Barytsalz. Cholalsäure wird von Barytwasser in nicht unbedeutender Menge aufgenommen. Fällt man den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, erhitzt hierauf zum Kochen und verdampft die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung, so bedeckt sich dieselbe, in dem Maafse als Wasser entweicht, mit einer krystallinischen, auf der unteren Seite seideglänzenden,

oben warzenförmigen Haut von reinem cholalsaurem Baryt. Derselbe bedarf 30 Theile kaltes und 23 Theile kochendes Wasser zur Lösung. In Alkohol löst er sich weit leichter und bleibt beim Verdampfen gleichfalls krystallinisch zurück.

Leitet man Kohlensäure in die wässerige Lösung dieses Salzes, so fällt nach einiger Zeit kohlensaurer Baryt und die Säure aus der Lösung; letztere läfst sich durch Alkohol oder Aether, worin sie sich löst, von dem Baryt trennen und es zeigt sich hierbei, dafs der Niederschlag kein zweifach cholalsaurer Baryt ist. Erhitzt man die Flüssigkeit nebst dem Niederschlag, so verschwindet letzterer gröfstentheils, doch wird die Flüssigkeit nicht ganz klar und ein Theil der Cholalsäure bleibt ungelöst. Aus der alkoholischen Lösung des Barytsalzes scheidet Kohlensäure den Barytgehalt fast vollständig ab.

Das auf obige Weise dargestellte Salz gab bei der Analyse:

I. 0,5235 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1270 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,580 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,1210 Grm. kohlensauren Baryt.

III. 0,6552 Grm. einer dritten Bereitung hinterliefsen 0,1355 Grm. kohlensauren Baryt.

IV. 0,3361 Grm. derselben Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7425 Grm. Kohlensäure und 0,2500 Grm. Wasser.

V. 0,4985 Grm. bei 150° getrockneter Substanz einer vierten Darstellung hinterliefsen 0,1030 Grm. kohlensauren Baryt und nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure 0,1215 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0,3342 Grm. derselben Substanz gaben 0,7345 Grm. Kohlensäure und 0,2470 Grm. Wasser.

VII. 0,3410 Grm. gaben 0,7505 Grm. Kohlensäure und 0,2530 Grm. Wasser.

Diese Bestimmungen sind in dem Folgenden mit der aus ihnen berechneten Formel zusammengestellt:

	Aeq.		berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenst.	48	288	60,58	„	„	„	60,25	„	59,94	60,02
Wasserst.	39	39	8,20	„	„	„	8,32	„	8,21	8,24
Sauerstoff	9	72	15,15	„	„	„	„	„	„	„
Baryt	1	76,4	16,07	15,94	16,20	16,07	„	16,04	„	„
		475,4	100,00							

Kalksalz. Die wässerige Lösung des vorhergehenden Barytsalzes giebt mit Chlorcalcium einen dicken molkigen Niederschlag, der auf Zusatz von Aether krystallisirt und sich hierauf auswaschen läfst. Dieses Kalksalz ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, leichter in heifsem. Ich habe nur eine Bestimmung mit demselben vorgenommen:

0,1057 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0171 Grm. schwefelsauren Kalk oder 6,64 pC. Kalk; die Formel $C_{48} H_{39} O_9$, CaO verlangt 6,56 pC. Kalk.

Silbersalz. Eine Lösung von cholalsaurem Baryt in 100 Theilen Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd noch einen starken Niederschlag, der sich beim Kochen theilweise löst und beim Erkalten meistens krystallinisch sich wieder ausscheidet. Versetzt man die wässerige Lösung des Silbersalzes mit wenig Essigsäure, so wird sie milchig und nach einiger Zeit haben sich sehr unbedeutende Mengen krystallisirter Cholalsäure abgeschieden. Das Silbersalz wird bei 100° nach und nach schwarz. In Alkohol löst es sich leicht auf.

Vergleicht man die Formel der Cholsäure mit der der Cholalsäure, so ergiebt sich, dafs nur ein Theil des Kohlenstoffs ersterer Säure in der letzteren sich vorfindet. Dieser Kohlenstoff kann, wie die Darstellung mittelst Barythydrat zeigt, nicht in der Form von Kohlensäure ausgetreten seyn und die geringe

Menge von Ammoniak, welche man erhält, läfst vermuthen, dafs dasselbe erst ein secundäres Zersetzungsproduct sey.

Die Formel der Cholsäure ist :	$C_{52}\ H_{43}\ N\ O_{12}$
„ „ „ Cholalsäure :	$C_{48}\ H_{40}\ O_{10}$
Daher Unterschied	$C_4\ H_3\ N\ O_2$
Addirt man hierzu Wasser	$H_2\ O_2$
so erhält man die Formel des Glycocolls	$C_4\ H_5\ N\ O_4$

Meine nächste Aufgabe war daher die Aufsuchung dieses zweiten Zersetzungsproducts, dessen Darstellung in reinem Zustande mir auf folgende Weise gelang.

Nachdem die Cholalsäure aus der Barytlösung durch Salzsäure gefällt worden war, schlug ich sämmtlichen Baryt aus der Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure nieder und kochte die saure Lösung mit Bleioxydhydrat, welches die Salzsäure und Schwefelsäure fast vollständig wegnimmt. Die filtrirte Flüssigkeit reagirte alkalisch, enthielt nun beträchtlich viel Bleioxyd gelöst, das durch einen Strom von Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Die von dem Schwefelblei getrennte Lösung war vollkommen farblos und lieferte beim Verdampfen prismatische Krystalle, von süfsem Geschmack, die sowohl die Form, als alle andern Eigenschaften des Glycocolls besafsen. Sie lösten beim Kochen mit Kupferoxyd letzteres auf und beim Abkühlen der Lösung schieden sich feine, haarförmige Krystalle von hellblauer Farbe aus. Die beim Abdampfen erhaltenen Krystalle habe ich mit etwas Alkohol ausgewaschen, um geringe Spuren von anhängender Cholalsäure zu entfernen und hierauf, nach dem Trocknen bei 100°, der Elementaranalyse unterworfen, welche denn auch die Zusammensetzung des Glycocolls ergab.

0,4384 Grm. Substanz gaben 0,5144 Grm. Kohlensäure und 0,2632 Grm. Wasser.

0,1770 Grm. Substanz gaben ferner 0,523 Grm. Platinsalmiak.

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	4	24	32,00	32,03
Wasserstoff	5	5	6,67	6,67
Stickstoff	1	14	18,67	18,57
Sauerstoff	4	32	42,66	42,73
		75	100,00	100,00

Die bei der Zersetzung der Cholsäure in Cholalsäure und Glycocoll in geringer Menge auftretenden Substanzen, nämlich Ammoniak und ein flüchtiger ölartiger Körper, von widrigem Geruch, sind secundäre Zersetzungsproducte des Glycocolls. Ich habe mehrere Grammen reines Glycocoll, in dem früher beschriebenen Apparat mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat 3 Tage lang ununterbrochen gekocht; das hierbei erhaltene Destillat enthielt neben Ammoniak denselben stark riechenden Körper, der auch bei der Zersetzung der Cholsäure auftrat, beide aber in sehr geringer Menge, so dafs 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zur Neutralisation des Ammoniaks vollkommen hinreichten. Das nach Entfernung des Baryts wieder erhaltene Glycocoll hatte sich dem Ansehen nach nicht vermindert und enthielt nur eine Spur einer in Aether löslichen, krystallisirbaren Substanz.

Was die Constitution der Cholsäure betrifft, so läfst die vollkommene Analogie, welche dieselbe mit der Hippursäure zeigt, keinen Zweifel darüber bestehen. Dessaignes fand bekanntlich, dafs die Hippursäure beim Kochen mit starken Alkalien in Benzoësäure und Glycocoll sich spaltet, wobei gleichfalls, wie bei der Cholsäure, 2 Atome Wasser aufgenommen werden.

Hippursäure	C_{18}	H_9	N	O_6
— Benzoësäure	C_{14}	H_6		O_4
	C_4	H_3	N	O_2
+ 2 Atome Wasser		H_2		O_2
Glycocoll	C_4	H_5	N	O_4

Die Verbindungen des Glycocolls mit Säuren, welche sich durch Zusammenbringen der Säure mit Glycocoll darstellen lassen, sind von den in der Natur vorkommenden Glycocollverbindungen, wie Hippursäure und Cholsäure, sehr verschieden. Bringt man erstere nämlich mit alkalischen Basen zusammen, so verbindet sich die Säure mit denselben und das Glycocoll wird abgeschieden. Bei dem salpetersauren Glycocoll allein, bleibt das Glycocoll in Verbindung mit dem gebildeten salpetersauren Salz, wird aber durch einen Ueberschufs an Basis gleichfalls abgeschieden.

Die Verbindungen des Glycocolls mit Benzoësäure (Hippursäure) und Cholalsäure (Cholsäure), lassen sich am besten mit den Aetherarten vergleichen, welche gleichfalls aus einem Atom Säurehydrat und einem Atom Alkohol unter Abscheidung von zwei Atomen Wasser entstehen. Die Aehnlichkeit mit diesen Aetherarten ist um so gröfser, da es bekannt, dafs mehrere derselben (salicylsaures Methyloxyd und lecanorsaures Aethyloxyd) dieselbe Menge von Basis neutralisiren, wie die Säure für sich im freien Zustande. Von diesen Aethersäuren müssen die sauren Aetherarten wohl unterschieden werden, welche aus 2 Atomen Säure, verbunden mit einem Atom Aether, bestehen und in welchen die Säure nur die Hälfte der Menge Basis neutralisirt, welche die Säure für sich im freien Zustande bedarf. Dafs die Hippursäure und Cholsäure zu letzterer Klasse nicht gerechnet werden können, ergiebt sich daraus, dafs die Hippursäure, ähnlich wie die Cholsäure, dieselbe Menge von Basis sättigt, wie die darin enthaltene Benzoësäure.

Für Verbindungen ähnlicher Art hat man in neueren Zeiten die Bezeichnung »gepaart« eingeführt und wir können sonach die Cholsäure, als eine mit Glycocoll gepaarte Cholalsäure bezeichnen, wobei wir indessen wohl beachten, dafs die Cholsäure nicht wirklich Glycocoll enthalten kann, sondern einen hypothetischen

Körper, dessen Zusammensetzung sich von der des Glycocolls durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasser unterscheidet:

$$\underbrace{C_{48}\ H_{40}\ O_{10}}_{\text{Cholalsäure.}} + C_4\ H_3\ N\ O_2 = \underbrace{C_{52}\ H_{43}\ N\ O_{12}}_{\text{Cholsäure.}}$$

b. *Zersetzungsproducte der Cholsäure durch Säuren.*

In starker Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure löst sich die Cholsäure in der Kälte leicht auf und ein Zusatz von Wasser scheidet sie wieder unverändert ab. Erhitzt man aber die Lösung zum Kochen, so trübt sie sich nach kurzer Zeit und es scheiden sich ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten der Flüssigkeit fest und harzartig werden. Giefst man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Körper ab und verdampft sie, so bleibt, im Falle man Salzsäure angewendet hatte, nur eine geringe Menge eines Rückstandes, der aus einem harzartigen Körper und Spuren von salzsaurem Glycocoll besteht. Da demnach, aufser dem beim Kochen abgeschiedenen Körper, keine anderen Producte auftreten und dieser keine Salzsäure aufgenommen hat, so kann sich derselbe nur durch einen verschiedenen Wassergehalt von der Cholsäure unterscheiden. Dieser Körper besitzt den Character einer schwachen Säure. Er löst sich in Ammoniak, sowie in Alkalien auf und diese Lösung wird durch Baryt und Kalksalze in dicken Flocken gefällt. Die Lösung in Ammoniak wird ferner durch kohlensaures Ammoniak, Salmiak, sowie viele andere Salzlösungen gefällt, so dafs sich diese Säure der Hyocholinsäure sehr ähnlich verhält; doch scheidet sich das Ammoniaksalz auf Zusatz von Salmiaklösung nicht in krystallinischen Flocken, wie das hyocholinsaure Ammoniak, sondern als klebrige Masse aus.

Bringt man die harzartige Säure zum Trocknen in das Wasserbad, so schmilzt sie, wird bei längerem Verweilen nach und nach fester und beim Erkalten hart und spröde. Indessen läfst sie sich bei dieser Temperatur nicht trocknen, indem sie

selbst nach 8 oder mehrtägigem Verweilen im Wasserbade noch fortwährend an Gewicht abnimmt. Hat man die Substanz aber bei 140° getrocknet, bei welcher Temperatur sie anfangs flüssig, später aber nur weich ist, so löst sie sich in der Kälte nicht mehr in Ammoniak auf; auf Zusatz von etwas alkoholhaltigem Aether backt sie zusammen, ohne sich in irgend beträchtlicher Menge zu lösen.

Diese Substanz besitzt nur einen schwach sauren Character; die früher erwähnten Barytniederschläge enthalten nur geringe und wechselnde Mengen von Baryt. Es ist diese Substanz als ein Zwischenproduct bei der Zersetzung der Cholsäure durch Säuren zu betrachten und es lassen sich keine Kennzeichen für die vollkommene Reinheit derselben angeben. Ich habe mich daher nicht weiter mit dieser Substanz beschäftigt und will nur die bei der Analyse derselben erhaltenen Resultate mittheilen.

I. 0,4232 Grm. bei 120° getrocknet gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 1,0940 Grm. Kohlensäure und 0,3585 Grm. Wasser.

II. 0,4375 Grm. derselben Substanz gaben 1,1315 Grm. Kohlensäure und 0,3745 Grm. Wasser.

In 100 Theilen demnach :

	I.	II.
Kohlenstoff	70,52	70,56
Wasserstoff	9,41	9,51.

Die Substanz enthielt Stickstoff, dessen quantitative Bestimmung ich für unnöthig hielt, da der Stickstoffgehalt der Cholsäure bekannt ist und ich mich durch Versuche überzeugt hatte, dafs derselbe weder als Ammoniak, noch in einer andern Form ausgetreten war. Da ferner kein Kohlenstoff ausgetreten seyn konnte, so läfst sich mit der Analyse nur die Formel :

$$C_{32}\ H_{41}\ N\ O_{10}$$

in Uebereinstimmung bringen, welche 69,8 pC. Kohlenstoff und 9,2 pC. Wasserstoff verlangt.

Bei mehreren anderen Darstellungen, bei welchen das Sieden einige Minuten länger fortgesetzt wurde, erhielt ich dagegen einen anderen Kohlenstoffgehalt. Es gaben nämlich:

I. 0,3076 Grm. Substanz bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,8230 Grm. Kohlensäure und 0,2520 Grm. Wasser.

II. Ferner gaben 0,3048 Grm. bei 100° getrockneten Barytsalzes 0,7755 Grm. Kohlensäure und 0,2420 Grm. Wasser, und 0,3190 Grm. desselben Barytsalzes 0,0168 Grm. kohlensauren Baryt.

III. Ein anderer Barytniederschlag, der durch Fällen der kochenden Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak, mittelst Chlorbarium erhalten worden war, gab aus 0,3266 Grm. Substanz 0,0309 Grm. schwefelsauren Baryt und von 0,2864 Grm. Substanz 0,7145 Grm. Kohlensäure und 0,2190 Grm. Wasser.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen für die barytfreie Substanz:

	I.	II.	III.	berechnet nach $C_{52} H_{39} N O_8$
Kohlenstoff	72,9	72,3	72,6	72,7
Wasserstoff	9,1	9,1	9,1	9,1.

Der Barytgehalt dieser Niederschläge ist sehr wechselnd; die Analyse II. gab 4,1 pC. Baryt. III. dagegen 6,2 und eine andere Bereitung 5,0 pC.

Es treten demnach bei der ersten Einwirkung von starker Salzsäure auf Cholsäure zwei Atome Wasser aus:

$$C_{52} H_{43} N O_{12} - 2 HO = C_{52} H_{41} N O_{10},$$

und hierauf zwei weitere Atome Wasser:

$$C_{52} H_{41} N O_{10} - 2 HO = C_{52} H_{39} N O_8.$$

Löst man dagegen Cholsäure in Wasser auf und fährt mit dem Kochen fort, nachdem der harzartige Körper sich ausgeschieden hat, so tritt eine weitere Zersetzung desselben ein. Das anfangs fast ölartig abgeschiedene, flüssige Harz wird immer

fester und bleibt zuletzt in der kochenden Flüssigkeit ungeschmolzen. Analysirt man dasselbe von Zeit zu Zeit, so beobachtet man ein fortwährendes Steigen des Kohlenstoffgehaltes, bis derselbe etwa 77 pC. beträgt, worauf keine weitere Veränderung erfolgt. Zugleich nimmt die Löslichkeit in Alkohol ab, und das Endproduct ist in kaltem Alkohol unlöslich, in kochendem nur sehr wenig löslich. Umgekehrt steigt aber die Löslichkeit in Aether, so dafs das letzte Product in Aether leicht löslich ist. Aufser diesem letzten Product, das sämmtliche Eigenschaften des *Dyslysin's* von Berzelius besitzt und das ich defshalb so nennen werde, habe ich nur noch eine wohlcharacterisirbare Substanz in der Aufeinanderfolge von Zersetzungen unterscheiden können. Es ist diefs nämlich eine stickstofffreie Säure, welche als unmittelbares Zersetzungsproduct der früher beschriebenen, noch stickstoffhaltigen, harzartigen Säure folgt, ebenfalls von harzartiger Beschaffenheit ist und welche alle Eigenschaften von Demarçay's *Choloïdinsäure* in der Art besitzt, dafs an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann.

Choloïdinsäure.

Diese Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, weifs, gewöhnlich aber etwas gelb gefärbt, pulverisirbar; in kochendem Wasser schmilzt sie, ohne in irgend bemerklicher Menge gelöst zu werden. Nachdem sie getrocknet ist, schmilzt sie bei einer Temperatur, welche über 150° liegt, und durchlauft zuvor noch verschiedene Grade von Weichheit. In Alkohol löst sie sich mit Leichtigkeit auf; ein Zusatz von Wasser macht die Lösung milchig und bei ruhigem Stehen scheidet sich die Säure als eine harzartige Masse ab. Die darüber stehende Flüssigkeit bleibt sehr lange milchig gefärbt und man kann sie in gelinder Wärme bis zur Hälfte verdunsten, ohne dafs sie klar wird. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. In Aether löst sich die Choloïdinsäure nur in geringer Menge auf. Man

reinigt sie daher am besten durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether, abermaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser.

Die Choloïdinsäure verbindet sich mit den Basen und treibt Kohlensäure aus den Lösungen der kohlensauren Alkalien beim Erwärmen aus. Die Salze mit alkalischer Basis sind sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich, unlöslich in Aether.

Die schwächsten Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung dieser Salze Choloïdinsäure ab, selbst ein Strom von Kohlensäure. Der Geschmack dieser Salze ist rein bitter, ohne den geringen süfsen Beigeschmack, den die cholsauren Salze zeigen. Die löslichen Salze werden beim Abdampfen der wässerigen oder alkoholischen Lösungen als gummiartige Massen erhalten. In wässerigem Ammoniak löst sich die Säure vollständig auf, beim Kochen der Lösung entweicht allmählig Ammoniak, so dafs sie nach einiger Zeit sauer reagirt. Mit den Erden und schweren Metalloxyden bildet die Choloïdinsäure in Wasser unlösliche, oder äufserst schwer lösliche Salze, welche sich sämmtlich in Alkohol lösen. Man erhält sie durch Fällen der choloïdinsauren Alkalien mit den entsprechenden Metalllösungen, meistens in der Form von klebenden, pflasterartigen Niederschlägen.

Zusammensetzung :

I. 0,2513 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,6623 Grm. Kohlensäure und 0,2213 Grm. Wasser.

II. 0,2800 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,7390 Grm. Kohlensäure und 0,2470 Grm. Wasser.

Es läfst sich nun, wie aus dem Folgenden ersichtlich seyn wird, mit Bestimmtheit nachweisen, dafs diese Säure 48 Aeq. Kohlenstoff enthält und hiernach führen obige Bestimmungen zu der Formel: $C_{48}\ H_{39}\ O_9$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Aeq.	berechnet		gefunden	
Kohlenstoff	48	288	72,18	71,92	71,98
Wasserstoff	39	39	9,77	9,78	9,80
Sauerstoff	9	72	18,05	18,30	18,22
		399	100,00	100,00	100,00.

Zur weiteren Bestätigung dieser Formel habe ich das Barytsalz dargestellt, indem ich eine alkoholische Lösung der Choloïdinsäure mit überschüssigem Barytwasser versetzte, zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit kaltem Alkohol behandelte. Das darin Gelöste wurde durch Abdampfen erhalten und bei 120° getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,5970 Grm. Substanz gaben 0,1460 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,5355 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 1,1860 Grm. Kohlensäure und 0,4010 Grm. Wasser.

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	48	288	60,58	60,40
Wasserstoff	39	39	8,20	8,32
Sauerstoff	9	72	15,15	15,21
Baryt	1	76,4	16,07	16,07
		475,4	100,00	100,00

Bei der Vergleichung dieser Formel mit der der freien Choloïdinsaure ergiebt sich, dafs bei der Verbindung mit Basen kein Wasser austritt. Es findet demnach dasselbe statt, was von Gundelach und mir bei einer andern harzartigen Säure, der Hyocholinsäure beobachtet worden ist. Choloïdinsäure ist demnach gleichfalls als eine wasserfreie Säure zu betrachten.

Die cholalsauren Salze besitzen ferner gleiche Zusammensetzung mit den choloïdinsauren, aber wesentlich verschiedene Eigenschaften. So ist das Barytsalz der Choloïdinsäure fast unlöslich in Wasser und amorph, das der Cholalsäure löslich und krystallinisch. Es verhält sich in dieser Beziehung Cholalsäure zu Choloïdinsäure, wie Camphorsäure zur wasserfreien

Camphorsäure, welche letztere Säuren ebenfalls Salze bilden, die gleiche Zusammensetzung, aber wesentlich verschiedene Eigenschaften besitzen.

Zur weiteren Bestätigung der angeführten Formel der Choloïdinsäure führe ich die Analyse eines Bleisalzes von Theyer und Schlosser *) an, welches durch Fällen einer Lösung von Choloïdinsäure in Kali mit Bleiessig dargestellt, durch Auflösen in Alkohol gereinigt und nach dem Trocknen bei 120° mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt worden war.

	Aeq.	berechnet		gefunden	
Kohlenstoff	48	288	50,84	50,53	50,38
Wasserstoff	39	39	6,88	6,80	6,80
Sauerstoff	9	72	12,73	13,36	13,50
Bleioxyd	1½	167,4	29,55	29,31	29,32
		566,4	100,00	100,00	100,00.

Dieses Bleisalz besitzt demnach die Formel:

$$2\,(C_{48}\,H_{39}\,O_9) + 3\,PbO$$

und ist eins der häufig vorkommenden anderthalbbasischen Bleisalze.

Glycocoll. Dampft man die saure Flüssigkeit, aus welcher sich die Choloïdinsäure abgeschieden hat (S. 21) zur Trockne ein, so bleibt ein krystallinischer Rückstand, der von einer Spur gelöst gebliebener Choloïdinsäure dunkel gefärbt ist. Dieser Rückstand gibt sich leicht als salzsaures Glycocoll zu erkennen. Löst man ihn in Wasser auf und kocht die filtrirte Lösung mit Bleioxydhydrat, so wird sämmtliche Salzsäure abgeschieden, dagegen ist nun viel Bleioxyd gelöst, das man mit Schwefelwasserstoff ausfällt, worauf die farblose Lösung beim Einengen prismatische Krystalle von Glycocoll absetzt. Ich habe dieselben nicht analysirt, aber sowohl das Auftreten des Glycocolls bei

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L. S. 240.

der Zersetzung der Cholsäure mit Alkalien, als auch die Form und die Reactionen dieser Krystalle liefsen keinen Zweifel an der Identität derselben mit Glycocoll zu. Unter andern habe ich, durch Kochen der wässerigen Lösung mit Kupferoxyd, beim Erkalten eine Masse von feinen blauen Krystallnadeln, Glycocoll-Kupferoxyd, erhalten.

Die Zersetzung der Cholsäure durch Säuren läfst sich durch folgende Formeln darstellen :

Cholsäure	C_{52}	H_{43}	N	O_{12}
— Choloïdinsäure	C_{48}	H_{39}		O_9
	C_4	H_4	N	O_3
dazu 1 Aeq. Wasser		H		O
gibt Glycocoll	C_4	H_5	N	O_4.

Einwirkung der Salzsäure auf Choloïdinsäure.

Kocht man die durch Einwirkung der Salzsäure auf Cholsäure erhaltene Choloïdinsäure längere Zeit mit starker Salzsäure, so nimmt die Löslichkeit derselben in Alkohol allmählig ab, bis sie zuletzt selbst von kochendem Alkohol in nur geringer Menge aufgenommen wird. Auch gegen andere Lösungsmittel der Choloïdinsäure beobachtet man eine Veränderung. So löst sich Choloïdinsäure in wässerigem Ammoniak mit Leichtigkeit zu einer klaren Flüssigkeit auf, das durch Einwirkung der Salzsäure erhaltene Endproduct dagegen ist in Ammoniak vollkommen unlöslich. Behandelt man dagegen die zwischen beiden Producten erhaltenen harzartigen Substanzen mit Ammoniak, so findet keine eigentliche Lösung mehr statt; das Harz quillt darin zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse auf, die sich nicht klar filtriren läfst. Versetzt man das Filtrat mit Barytlösung, so entsteht ein Niederschlag, der indessen wechselnde und verhältnifsmäfsig geringe Mengen von Baryt enthält. Das in Alkohol unlösliche Endproduct, das in seinem Verhalten mit dem *Dyslysin* von Berzelius vollständig übereinstimmt und die Choloïdinsäure,

welche mit der *Fellinsäure* von Berzelius übereinkommt, sind demnach die einzigen, wohl characterisirbaren Substanzen, welche hierbei entstehen und sie allein lassen sich von stets gleicher Zusammensetzung darstellen. Die zwischen beiden liegenden harzartigen Körper, deren Eigenschaften sich der Cholinsäure von Berzelius nähern, lassen sich nur als Gemenge dieser beiden Substanzen ansehen, wodurch denn ihr Verhalten sich vollkommen erklären läfst. Selbst Mulder, der sich doch die gröfste Mühe gab, die Beobachtungen von Berzelius zu bestätigen, konnte keine Substanz erhalten, die er für ein reines cholinsaures Salz ausgeben konnte.

Dyslysin.

Nach längerem Kochen der Choloïdinsäure mit zuweilen erneuerter Salzsäure schmilzt das in der Flüssigkeit schwimmende Harz beim Kochen derselben nicht mehr. Auch bei Anwendung von fast weifser Choloïdinsäure färbt sich das Harz ziemlich stark braun. Man zieht das pulverisirte Harz zuerst mit Wasser aus, behandelt es dann mit kochendem Alkohol und löst es endlich in Aether auf, der beträchtliche Mengen davon aufnimmt. Auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung fällt das Dyslysin pulverförmig heraus und bildet, nachdem es getrocknet worden, eine grauweifse Masse. Es besitzt alsdann folgende Eigenschaften: es ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether. Von Ammoniak oder Kalilauge wird es nicht aufgenommen; durch Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung oder nach dem Schmelzen mit Kalihydrat wird es aufgelöst und auf Zusatz von Säuren scheidet sich aus dieser Lösung ein harzartiger Körper ab, der kein Dyslysin ist, sondern mit der Choloïdinsäure übereinstimmt. Nach Beobachtungen von Berzelius entstehen hierbei zugleich geringe Mengen von Cholalsäure (Cholsäure, Berzelius).

Zusammensetzung:

I. 0,342 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,974 Grm. Kohlensäure und 0,298 Grm. Wasser.

II. 0,330 Grm. Substanz gaben 0,936 Grm. Kohlensäure und 0,286 Grm. Wasser.

Die Entstehung des Dyslysins aus Choloïdinsäure, sowie die Rückverwandlung in dasselbe zeigt deutlich, dafs das Dyslysin 48 Atome Kohlenstoff enthält, und hiernach ist die Zusammensetzung :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	Theyer u. Schlosser
Kohlenstoff	48	288	77,4	77,6	77,3	77,5
Wasserstoff	36	36	9,6	9,6	9,6	9,7
Sauerstoff	6	48	13,0	12,8	13,1	12,8
		372	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Entstehung des Dyslysins aus Choloïdinsäure und umgekehrt findet demnach durch Austritt, oder beziehungsweise Eintritt von 3 Atomen Wasser statt :

Choloïdinsäure	$C_{48}\ H_{39}\ O_9$
Dyslysin *)	$C_{48}\ H_{36}\ O_6$
Unterschied	$H_3\ O_3$.

Einwirkung von Wärme auf Cholalsäure.

Es ist früher erwähnt worden, dafs die in Tetraëdern krystallisirte Cholalsäure, nachdem sie bei 100° getrocknet worden

*) Mulder hat, indem er verschiedene, theilweise nicht vollkommen umgewandelte Proben von Dyslysin analysirte, die Entdeckung gemacht, „dafs das Dyslysin 3facher Art ist.“ Nämlich :

$C_{100}\ H_{72}\ O_{12}$ (Dieses Dyslysin ist nur hypothetisch und nicht analysirt.)

$C_{100}\ H_{73}\ O_{13}$

$C_{100}\ H_{74}\ O_{14}$.

Wären diese Formeln richtig, so würde man eine unerschöpfliche Fundgrube von neuen Körpern haben, denn zwischen der Cholinsäure $C_{100}\ H_{80}\ O_{20}$ und obigem Dyslysin lassen sich, selbst wenn man sich mit ganzen Zahlen begnügen wollte, noch 8 *neue Körper* durch die Elementar-Analyse auffinden.

ist, ohne Gewichtsveränderung auf 150° und höher erwärmt werden kann. Bei etwa 195° schmilzt die Säure zu einer farblosen Flüssigkeit und erleidet dabei eine Gewichtsverminderung.

I. 0,5460 Grm. verloren bei 205° 0,0135 Grm. = 2,4 pC.

II. 0,3690 Grm. verloren bei 210° 0,0082 Grm. = 2,2 pC. Wasser.

Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einer harzartigen Substanz, welche nun alle Eigenschaften der Choloïdinsäure besitzt. Sie krystallisirt nicht mehr aus der alkoholischen Lösung und giebt mit Barytsalzen, selbst in verdünnten Lösungen einen Niederschlag. Die stattgefundene Umwandlung läfst sich leicht durch die Formeln der beiden Säuren erklären

$$C_{48}\ H_{40}\ O_{10} - C_{48}\ H_{39}\ O_{9} = HO.$$

Hiernach müfste der Gewichtsverlust der Cholalsäure 2,2 pC. betragen.

Erhitzt man die bei 200° geschmolzene Masse noch höher, so findet von Neuem ein Gewichtsverlust statt; sie wird dabei immer dickflüssiger und bräunt sich erst gegen 300° an der äufseren Oberfläche des Gefäfses. Es verloren 0,5460 bei 185° getrockneter Substanz nach längerem Verweilen in einer Temperatur von 290° 0,0400 Grm. = 7,3 pC.

Die hierdurch erhaltene Substanz war in kochendem Alkohol unlöslich, quoll in Aether anfangs auf und löste sich darin allmählig. Es verhielt sich der Körper daher dem Dyslysin ähnlich. Bei der Verwandlung von Cholalsäure in Dyslysin:

$$C_{48}\ H_{40}\ O_{10} - C_{48}\ H_{36}\ O_{6} = 4\ HO$$

beträgt der Gewichtsverlust 8,8 pC.

Bringt man Cholalsäure in eine Retorte und erhitzt sie rasch über der Spirituslampe, so destillirt ein schwach gelbes Oel über und in der Retorte bleibt nur ein sehr geringer kohliger Rückstand. Das Destillat besitzt stark saure Eigenschaften, es löst sich mit der gröfsten Leichtigkeit in Aether auf, der es beim Verdampfen wieder amorph absetzt. In Alkalien löst sich

das Oel leicht auf und die Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge.

Einwirkung der Säuren auf Cholalsäure.

Kocht man Cholalsäure längere Zeit mit starker Salzsäure, so verwandelt sie sich in einen harzartigen Körper, der aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser nicht mehr krystallisirt, sondern sich amorph und durchscheinend absetzt. Dieser Körper besitzt sämmtliche Eigenschaften der Choloïdinsäure. Setzt man das Kochen länger fort, so verschwindet die Löslichkeit in Alkohol und Alkalien, während die Löslichkeit in Aether zunimmt, und das Endproduct ist mit Dyslysin identisch.

Es liefse sich hiernach vielleicht vermuthen, dafs bei der Einwirkung von Salzsäure auf Cholsäure zuerst, unter Austritt von Glycocoll, Cholalsäure entstehe, welche hierauf durch weitere Einwirkung der Salzsäure in Choloïdinsäure und Dyslysin übergeführt werde. Dafs die Zersetzung nicht in dieser Weise stattfindet, beweisen nicht nur die Analysen der stickstoffhaltigen Zwischenproducte, sondern auch die negativen Resultate, welche ich erhielt, als ich das im Anfang abgeschiedene Harz auf eine Beimengung von Cholalsäure prüfte.

Bei der Einwirkung starker Säuren und Alkalien auf Cholsäure spaltet sich demnach dieselbe in Glycocoll und stickstofffreie Körper, bei Anwendung von Alkalien entsteht immer nur eine einzige Säure, Cholalsäure; das durch Säuren erhaltene Product besitzt aber je nach der Dauer der Behandlung verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzung, anfangs ist es eine schwache Säure, das Endproduct ein vollkommen indifferenter Körper.

Choleïnsäure.

Ich habe im Vorhergehenden die Zersetzungsproducte derjenigen Säure abgehandelt, welche mit Bleioxyd verbunden, auf Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd aus der Ochsengalle erhalten

wird. In einer früheren Abhandlung habe ich schon gezeigt, dafs der, nach Entfernung des neutralen Bleiniederschlags, durch basisch essigsaures Bleioxyd entstehende Niederschlag, in Hinsicht auf die organische Substanz von dem ersten verschieden ist. Dieser letzte Niederschlag enthält nämlich aufser basisch cholsaurem Bleioxyd noch das Bleisalz einer schwefel - und stickstoffhaltigen Säure, welche ich mit dem Namen Choleïnsäure bezeichnet habe. Die Analyse dieses Niederschlags zeigt, dafs er nicht immer gleiche Mengen sowohl von Bleioxyd, als auch von Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. w. enthält. Auch nach Abzug des Bleioxyds besitzt die übrigbleibende organische Substanz nicht stets dieselbe Zusammensetzung, wie dies für ein Gemenge sich wohl voraussetzen läfst. In Wasser ist dieser Niederschlag etwas löslich, besonders in kochendem und in Alkohol löst er sich ziemlich leicht. Aber weder auf die eine noch die andere Weise gelang es mir, das cholsaure Bleioxyd von dem choleïnsauren Bleioxyd zu trennen. Ich entschlofs mich daher, die Zersetzungsproducte dieses Bleiniederschlags zu untersuchen, da die der Cholsäure genau bekannt sind und die übrigen der gefundenen, demnach der Choleïnsäure angehören mufsten. Ich kochte den wohl ausgewaschenen, getrockneten und gepulverten Bleiniederschlag mit Barytwasser, wodurch der gröfste Theil des Bleioxyds abgeschieden wurde und sämmtliche organische Substanz in Lösung überging. Die filtrirte Lösung wurde noch mit Barythydrat versetzt und die in der Wärme gesättigte Lösung 24 Stunden lang in dem früher beschriebenen Apparat im Kochen erhalten. Auch hierbei zeigte das Destillat dieselben Erscheinungen wie bei der Cholsäure, es enthielt ein wenig Ammoniak, eine riechende Substanz, welche das Wasser dickflüssig machte und nach wiederholter Rectification eine Spur ölartiger Tropfen lieferte.

Der Rückstand in der Retorte wurde auf die bei der Cholsäure angegebene Weise (S. 4) behandelt. Nach Entfernung

des Baryts durch einen Strom von Kohlensäure, entstand auf Zusatz von Salzsäure ein reichlicher harzartiger Niederschlag, der nach einiger Zeit hart und zerreiblich wurde. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Baryt durch Schwefelsäure entfernt und diese, sowie die freie Salzsäure durch Kochen mit Bleioxydhydrat weggenommen, worauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das gelöste Bleioxyd niedergeschlagen wurde. Beim Abdampfen der Flüssigkeit blieben Krystalle zurück, welche durch ihre Form sich leicht als *Taurin* zu erkennen gaben, so wie von diesen leicht unterscheidbare Krystalle von *Glycocoll.* Diese beiden Substanzen liefsen sich leicht und ziemlich vollständig durch Anwendung von salzsäurehaltigem Weingeist trennen, worin das Glycocoll leicht löslich ist, während das Taurin nur in sehr geringer Menge davon aufgenommen wird. Beim freiwilligen Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt das salzsaure Glycocoll in langen Krystallnadeln zurück, die dem Taurin ziemlich ähnlich sehen, sich aber durch die Abwesenheit der Endflächen unterscheiden.

Das ungelöst gebliebene Taurin, das in gröfserer Menge als das Glycocoll vorhanden war, wurde in Wasser gelöst und durch freiwilliges Verdampfen in grofsen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, die sowohl in der Form als in den Eigenschaften mit dem durch Säuren aus der Ochsengalle erhaltenen Taurin übereinstimmten. Da es indessen bis jetzt unbekannt geblieben war, dafs auch durch Einwirkung von Alkalien aus einem Bestandtheil der Ochsengalle Taurin entstehe, so habe ich es nicht für überflüssig gehalten, eine Verbrennung damit vorzunehmen.

0,317 Grm. Substanz gaben 0,227 Grm. Kohlens. u. 0,168 Grm. Wasser, entsprechend 19,5 pC. Kohlenstoff und 5,8 pC. Wasserstoff.

Das Taurin, dessen Formel $C_4\ H_7\ N\ O_6\ S_2$ enthält 19,2 pC. Kohlenstoff und 5,6 pC. Wasserstoff.

Taurin und Glycocoll waren die einzigen Producte der Zer-

setzung, welche in der wässerigen Lösung vorhanden waren, wenn man die Spuren von Cholalsäure vernachlässigt, welche sich durch wenig Aether wegnehmen ließen.

Der durch Salzsäure aus der Barytlösung abgeschiedene Körper wurde mit Wasser ausgewaschen und hierauf in kochendem Alkohol vollständig gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich die characteristischen Tetraëder der Cholalsäure aus. Die Mutterlauge, woraus sich die Krystalle abgesetzt hatten, lieferte bei langsamem Verdunsten und Zusatz von Wasser, noch einen weiteren Theil unverkennbarer Krystalle von Cholalsäure.

Die Krystallform der Cholalsäure ist so ausgezeichnet, daſs diese Säure nicht leicht mit einer anderen wird verwechselt werden können. Ich habe ferner die Reactionen der aus dem basischen Bleisalz erhaltenen Säure, vollkommen übereinstimmend mit denen der Cholalsäure gefunden und mich endlich noch durch die Analyse der Säure, sowie des Barytsalzes davon überzeugt, daſs das durch Salzsäure abgeschiedene Zersetzungsproduct einzig und allein aus Cholalsäure bestand.

0,2627 Grm. bei 180° getrockneter Säure gaben 0,6820 Grm. Kohlensäure und 0,2355 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
C_{48}	70,59	70,80
H_{40}	9,80	9,96
O_{10}	19,61	19,24
	100,00	100,00

0,5010 Grm. bei 100° getrockneten Barytsalzes gaben 0,1230 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3250 Grm. gaben 0,7220 Grm. Kohlensäure und 0,2410 Grm. Wasser.

In 100 Theilen demnach :

	berechnet	gefunden
C_{48}	60,58	60,59
H_{39}	8,20	8,24
O_9	15,15	15,07
BaO	16,07	16,10
	100,00	100,00.

Die einzigen bei der Zersetzung des basischen Bleiniederschlags aus Ochsengalle erhaltenen Producte sind demnach: *Cholalsäure*, *Taurin* und *Glycocoll*. Ich habe früher nachgewiesen, dafs dieses Bleisalz aufser Cholsäure noch eine andere Säure, Choleïnsäure, enthält; erstere spaltet sich in Cholalsäure und Glycocoll, letztere kann demnach nur Cholalsäure und Taurin geliefert haben.

Es ist hiernach offenbar, dafs die Choleïnsäure eine der Cholsäure ähnliche Constitution besitzt, nur dafs in ersterer Taurin die Stelle des Glycocolls vertritt, das mit Cholalsäure gepaart die Cholsäure bildet. In meiner früheren Abhandlung glaube ich hinlänglich nachgewiesen zu haben, dafs der schwefelhaltige Bestandtheil der Ochsengalle den Character einer Säure besitzt, die nun aufgefundene Spaltungsweise derselben macht jeden Zweifel daran unmöglich. Choleïnsäure ist eine mit Taurin gepaarte Cholalsäure.

Da die Formel des Taurins, so wie die der Cholalsäure bekannt sind, so läfst sich die Formel der Choleïnsäure aus ihnen zusammensetzen und die verschiedenen Gemenge von choleïnsauren und cholsauren Salzen, die man aus Ochsengalle erhalten kann, geben uns Gelegenheit die Richtigkeit der Formel zu prüfen.

Die Formel des Taurins ist : $C_4\ H_7\ N\ O_6\ S_2$ (Redtenbacher)
" " der Cholalsäure ist : $C_{48}\ H_{40}\ O_{10}$

$C_{52}\ H_{47}\ N\ O_{16}\ S_2$

weniger 2 Atomen Wasser $H_2\ O_2$

Choleïnsäure $C_{52}\ H_{45}\ N\ O_{14}\ S_2$

Ich habe angenommen, dafs die Choleïnsäure 2 Atome Wasser weniger enthält, als das durch Zersetzung daraus erhaltene Taurin und die Cholalsäure zusammengenommen. Die Gründe, die mich hierzu bewogen, sind: 1) Die Analogie mit Cholsäure, welche gleichfalls 2 Atome Wasser weniger enthält, als die darin enthaltene Cholalsäure und das Glycocoll zusammengenommen. 2) Taurin geht als solches keine Verbindungen mit Säuren ein und die Choleïnsäure besitzt durchaus nicht den Character einer salzartigen Verbindung von Cholalsäure mit Taurin, indem letzteres weder durch verdünnte Alkalien noch Säuren daraus abgeschieden wird. Endlich wird diese Annahme durch die Analyse der Gemenge von choleïnsauren und cholsauren Salzen bestätigt.

Die Formel der Cholsäure wurde gefunden:

$$C_{52}\ H_{43}\ N\ O_{12};$$

die der Choleïnsäure angenommen zu:

$$C_{52}\ H_{45}\ N\ O_{14}\ S_{2}.$$

Ein Blick zeigt, dafs beide Säuren eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen, letztere Säure dagegen 2 Aeq. Wasserstoff mehr als erstere enthält. Gehen wir hiernach zu der Analyse des basischen Bleiniederschlags, so mufs derselbe auf 52 Aeq. Kohlenstoff zwischen 42 und 44 Aeq. Wasserstoff enthalten. Es mufs ferner sich ein einfaches Verhältnifs zwischen 52 Atomen Kohlenstoff und der Anzahl der Bleioxydatome zeigen, im Falle nicht das eine Salz z. B. 3basisch, das andere 2basisch ist.

Ich habe nach Fällung frischer Ochsengalle mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, die abfiltrirte Flüssigkeit mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, den Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Den hierdurch erhaltenen Niederschlag habe ich nach dem Trocknen bei 100° analysirt:

0,3800 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5820 Grm. Kohlensäure und 0,2025 Grm. Wasser.

0,6055 Grm. gaben 0,2975 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.
In 100 Theilen :

Kohlenstoff	41,77
Wasserstoff	5,92
Bleioxyd	36,15.

Demnach auf 52 Aeq. Kohlenstoff 44,6 Aeq. Wasserstoff*) und 2,42 Aeq. Bleioxyd; das Salz ist demnach entweder ein Gemenge von 2basischem und 3basischem oder wahrscheinlich $2\frac{1}{2}$basisch.

Ich habe es für unnöthig gehalten weitere derartige Versuche anzustellen, da wir von Theyer und Schlosser, sowie von Verdeil genug Analysen ähnlicher Bleiniederschläge besitzen. Auch Mulder hat viele Analysen dieser Bleisalze angestellt, die indessen in Bezug auf die Bestimmung des Bleioxydgehalts vollkommen werthlos sind, indem derselbe nur den nach der Verbrennung bleibenden Rückstand wog, der aus Blei, Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd bestand, sei es dafs er damals den Schwefelgehalt der Galle noch nicht kannte, oder aus welchen andern Gründen, genug die gröfsere Anzahl der Analysen läfst sich zu nichts benutzen.

Analysen des basischen Bleiniederschlags von Theyer und Schlosser**) (C = 75,85).

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	40,78	40,81	41,04
Wasserstoff	5,92	5,98	5,81
Stickstoff	2,29	„	„
Bleioxyd	37,06	36,93	„

Die Analyse III giebt auf 52 Atome Kohlenstoff 44,3 Atome

*) Ich habe die Verhältnisse berechnet, wie sie sich aus den Analysen ergeben, ohne auf den Fehler derselben Rücksicht zu nehmen; im Falle der gewöhnliche Ueberschufs an Wasserstoff 0,05 pC. betrüge, wäre das Verhältnifs 52 C : 43,8 H.

**) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. L. S. 240.

Wasserstoff. Das Mittel der 3 Analysen 40,88 pC. Kohlenstoff, 5,9 pC. Wasserstoff und 37,0 pC. Bleioxyd auf 52 Atome Kohlenstoff, 45 Aeq. Wasserstoff und 2,56 Aeq. Bleioxyd, oder auf $2^1/_2$ Aeq. Bleioxyd 51 Aeq. Kohlenstoff und 44 Aeq. Wasserstoff.

Die Analyse des aus krystallisirter Galle durch basisch essigsaures Bleioxyd erhaltenen Niederschlags von Verdeil *) stimmt mit der meinigen nahezu überein. Derselbe fand 40,68 pC. Kohlenstoff, 5,97 pC. Wasserstoff und 35,26 pC. Bleioxyd; demnach auf $2^1/_2$ Aeq. Bleioxyd 53,5 Aeq. Kohlenstoff und auf 52 At. Kohlenstoff 46 At. Wasserstoff.

Löst man den durch Bleiessig aus der Galle gefällten Niederschlag in Alkohol auf und leitet einen Strom von Kohlensäure längere Zeit durch die Lösung, so fällt ein Gemenge von kohlensaurem Bleioxyd und einer Bleiverbindung der Gallenbestandtheile nieder. Zerlegt man den Niederschlag, in Alkohol vertheilt, mit Schwefelwasserstoff, vertreibt den Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen und sättigt mit Barytwasser, so erhält man nach dem Eindampfen und Wiederauflösen in absolutem Alkohol ein Barytsalz, das beim Schmelzen mit Kali und Salpeter und Behandeln mit Essigsäure schwefelsauren Baryt zurückläfst, während man aus der Lösung durch Chlorbarium noch eine geringe Menge Schwefelsäure fällen kann. Der zurückgebliebene schwefelsaure Baryt beträgt 5mal soviel, wie der aus der Lösung erhaltene. Hiernach enthält das Gemenge auf 3 Aeq. choleïnsauren etwa 2 Aeq. cholsauren Baryt.

Die alkoholische Lösung, aus welcher sich der Bleiniederschlag beim Durchleiten der Kohlensäure abgesetzt hatte, gab beim Versetzen mit Aether einen amorphen Niederschlag, der gleichfalls ein Gemenge von choleïnsaurem und cholsaurem Bleioxyd war. Ich habe denselben bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen :

---

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX. S. 315.

I. 0,5624 Grm. gaben 1,0620 Grm. Kohlensäure und 0,3640 Grm. Wasser.

II. 0,474 Grm. gaben 0,8965 Grm. Kohlensäure u. 0,3070 Grm. Wasser.

III. 0,6895 Grm. gaben in Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure versetzt, 0,1910 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts solcher Bleisalze ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Es ist nicht rathsam sie mit Kali und Salpeter in der Silberschale auf ähnliche Art zu verbrennen, wie dies bei bleifreien Körpern mit sehr guten Resultaten so häufig ausgeführt worden ist. Ich habe bei dieser Bestimmung das Bleisalz in einem dünnen Kolben mit rauchender Salpetersäure und etwas Salpeter erhitzt, bis nahe zur Trockne abgedampft und hierauf einen Ueberschufs von kohlensaurem Natron zugesetzt, Der Inhalt des Kolbens wurde in eine grofse Silberschale ausgespült, darin zur Trockne verdampft und geglüht, was ohne das geringste Spritzen sich ausführen liefs. Dieselbe Methode habe ich wiederholt zur Schwefel- und Phosphorbestimmung von Albuminkörpern angewandt und dabei recht gute Resultate erhalten. Zur Vermeidung des Spritzens beim Verbrennen ist es nothwendig einen ziemlich beträchtlichen Ueberschufs von kohlensaurem Natron auzuwenden.

IV. 0,480 Grm. des Bleisalzes gaben auf diese Weise verbrannt, mit Essigsäure angesäuert und mit sehr schwachem Weingeist versetzt 0,122 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	51,58	51,50	„	„
Wasserstoff	7,19	7,19	„	„
Bleioxyd	„	„	20,3	„
Schwefel	„	„	„	2,68.

Das Verhältnifs zwischen den Bleioxyd- und Kohlenstoffatomen ist hier wie 1 : 47,3, wonach es wahrscheinlich ein

Gemenge von basischem und neutralem Bleisalz darstellt. Das Verhältnifs von Kohlenstoff und Wasserstoff zu Schwefel ist in Aequivalenten

$$51{,}5\ C : 43\ H : 1\ S.$$

Hiernach enthält das Bleisalz gleiche Aequivalente von Choleïnsäure und Cholsäure, und seine Zusammensetzung nach Abzug des Bleioxyds ist :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	52	312	64,86	64,6
Wasserstoff	43	43	8,94	9,0
Stickstoff	1	14	2,90	"
Schwefel	1	16	3,33	3,4
Sauerstoff	12	96	19,97	"
		481	100,00	

Die Zusammensetzung der organischen Substanz dieses Salzes läfst sich daher durch die Formel ausdrücken :

$$C_{52}\ H_{42}\ N\ O_{11} + C_{52}\ H_{44}\ N\ O_{13}\ S_2 = C_{104}\ H_{86}\ N_2\ O_{24}\ S_2.$$

Aus den Analysen Mulder's kann ich, wie angeführt, nur das Verhältnifs von Kohlenstoff zu Wasserstoffäquivalenten berechnen :

Basisches Bleisalz, bei 130° getrocknet, enthielt in 100 Thln.

	I.*)	II.	III.
Kohlenstoff	43,48	44,04	46,26
Wasserstoff	6,01	6,06	6,43.

Das Verhältnifs der Aequivalente berechnet sich hiernach:

I. 52 C : 43,2 H

II. 52 C : 43,0

III. 52 C : 43,4.

Zur weiteren Begründung der Formel der Choleïnsäure führe ich die Analysen verschiedener Salze an, welche aus der Ochsengalle dargestellt wurden. Im Falle die Galle nicht schon in Fäulnifs übergegangen war, oder die Salze nicht etwa durch kochende

*) Mulder's Untersuchung über die Galle I. u. II. S. 57; III. S. 64.

Behandlung mit Säuren, Alkalien oder concentrirten alkalischen Erden eine theilweise Zersetzung erlitten hatten, enthalten sie sämmtlich auf 1 Aeq. Basis 52 Aeq. Kohlenstoff und 42—44 Aeq. Wasserstoff, wobei natürlich der Fehler der Analysen kleine Abweichungen bewirkt.

Auf folgende Weise habe ich das Barytsalz der in der Galle enthaltenen Säuren dargestellt. Eine wässerige Lösung der krystallisirten Galle wurde mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt; der ausgewaschene Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit einem geringen Ueberschufs von Barytwasser versetzt. In die Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet und dieselbe hierauf zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und dieser durch Abdampfen entfernt. Das so dargestellte Barytsalz, ein Gemenge von cholsaurem und choleïnsaurem Baryt, wurde bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen:

0,450 Grm. gaben 0,0937 Grm, schwefelsauren Baryt.

0,3010 Grm. gaben 0,6120 Grm. Kohlensäure u. 0,2095 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	55,4
Wasserstoff	7,73
Baryt	13,69.

Auf 1 Aeq. Baryt ist demnach vorhanden: 51,5 Aeq. Kohlenstoff und 43,2 Aeq. Wasserstoff.

Aehnliche Barytsalze sind von Mulder analysirt worden, der sie indessen nicht als Gemenge erkannte, sondern als *bilifellinsauren Baryt* beschrieb. Eines dieser Salze hat folgende Zusammensetzung: *)

*) Mulder's Unters. d. Galle S. 91.

	In 100 Theilen	Atomverhältnifs
Kohlenstoff	56,18	51,4
Wasserstoff	7,94	43,6
Baryt	13,89	1

Ein anderes Salz, das Mulder bilifellinsauren Baryt mit einem Minimum von Bilin nennt, enthält : *)

	In 100 Theilen	Atomverhältnifs	berechnet
Kohlenstoff	57,2	51,2	57,3
Wasserstoff	8,0	42,9	7,8
Stickstoff	2,6	1	2,6
Sauerstoff	„	„	„
Schwefel	1,35	0,45	1,34
Baryt	14,2	1	14,1

Die angeführte Berechnung wurde auf folgende Weise angestellt : da die Choleïnsäure allein, Schwefel unter ihren Bestandtheilen enthält, so läfst sich aus dem gefundenen Schwefelgehalt die Menge der Choleïnsäure berechnen. Auf 1 Aeq. Baryt ist in dem Gemenge 0,45 Aeq. Schwefel vorhanden und da die Choleïnsäure 2 Aeq. Schwefel enthält, so ist das Verhältnifs 0,225 Aeq. Choleïnsäure auf 1 Aeq. Baryt. Der übrige Theil des Baryts 1 — 0,225 Aeq. = 0,775 Aeq. ist mit Cholsäure verbunden und das Gemenge enthält demnach 0,225 Aeq. choleïnsauren Baryt und 0,775 Aeq. cholsauren Baryt. Das Atomgewicht des choleïnsauren Baryts (C_{52} H_{44} N O_{13} S_2, BaO) ist 582,4, das des cholsauren (C_{52} H_{42} N O_{11}, BaO) ist 532,4; das Atomgewicht des Gemenges :

$$582{,}4 \times 0{,}225 + 532{,}4 \times 0{,}775 = 543{,}7;$$

hierin sind 52 Aeq. Kohlenstoff; $44 \times 0{,}225 + 42 \times 0{,}775 = 42{,}5$ Aeq. Wasserstoff, 1 Aeq. Stickstoff und 0,45 Aeq. Schwefel enthalten, woraus sich obige Zusammensetzung berechnet, die sehr genau mit der gefundenen übereinstimmt.

*) Mulder's Unters. d. Galle S. 96.

Mulder gibt diesem Gemenge die Formel

$$C_{102}\ H_{86}\ N_2\ O_{21}\ S_2$$

und den Namen *Bilifellinsäure* und bemerkt ausdrücklich *): „ein Wort, das ich nicht in dem Sinne eines Gemenges von Bilin und Fellinsäure annehme, sondern darunter das verstehe, was Berzelius eine *Vereinigung von Bilin- und Fellinsäure* mit einem Minimum von Bilin nennt."

Gehen wir nun zur Betrachtung der Zusammensetzung der ganzen Ochsengalle über, oder vielmehr desjenigen Theils, der durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt wird. Dieser Niederchlag, der, wie ich mich neuerdings überzeugt habe, zuweilen der ganzen Masse nach krystallisirt, ist ein Gemenge von choleïnsauren und cholsauren Salzen. Das durch Zusatz von Aether zuerst niederfallende enthält verhältnifsmäfsig mehr choleïnsaure, das später sich absetzende mehr cholsaure Salze. Ich habe schon früher angegeben, dafs die Basis dieser Salze nicht eine einzige ist, sondern hauptsächlich aus Natron, mit wechselnden Mengen von Kali, Ammoniak, Magnesia u. s. w. besteht. Aufserdem enthält der erste Absatz Chlornatrium, phosphorsaure Salze u. s. w.

Dieser Gemengtheit wegen läfst sich derselbe nicht zur Berechnung der Zusammensetzung benutzen, sei es, dafs man die Asche als solche, oder nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure gewogen hat. Bei dem Verbrennen der Galle bemerkt man, nachdem die Verkohlung beendigt ist, eine eigenthümliche Lichtentwickelung, wie von verbrennendem Phosphor und aus der leicht schmelzbaren Asche entwickelt sich unter Kochen und Spritzen ein Gas. Die Asche enthält schwefelsaures Natron und cyansaure Salze, welche beim Uebergiefsen mit Säure Kohlensäure entwickeln, weshalb sie früher für kohlensaures Natron gehalten wurden; die alkalische Reaction der Asche macht in-

*) A. a. O. S. 101.

dessen die Gegenwart einer gewissen Menge von kohlensaurem Alkali wahrscheinlich. Hat man die Galle nur einmal in Alkohol gelöst und vollständig durch Aether niedergeschlagen, so enthält die Asche auch Chlormetalle und nicht unbedeutende Mengen von phosphorsauren Salzen.

Es ist mir indessen bei den verschiedenen Darstellungen von krystallisirter Galle einmal gelungen eine Masse zu erhalten, die keine bemerkbare Menge von Kali oder Ammoniak enthielt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab :

0,8175 Grm. gaben 0,1140 Grm. schwefelsaures Natron.

0,3873 Grm. gaben 0,8600 Grm. Kohlens. u. 0,3010 Grm. Wasser.

0,5733 Grm. gaben 0,1035 Grm. Platin.

0,5928 Grm. gaben 0,1167 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

	gefunden	Atomverhältnifs	berechnet
Kohlenstoff	60,55	51,5	61,3
Wasserstoff	8,63	44,0	8,4
Stickstoff	2,52	0,92	2,7
Sauerstoff	„	„	„
Schwefel	2,70	0,43	2,7
Natron	6,08	1	6,0

Die Berechnung gründet sich auf den gefundenen Schwefelgehalt von 2,7 pC., wonach 0,43 Aeq. choleïnsaures und 0,57 Aeq. cholsaures Natron vorhanden sind. Man sieht leicht ein, dafs es hauptsächlich auf Genauigkeit der Schwefelbestimmung ankommt und dafs eine geringe Abweichung darin, eine ganz verschiedene Zusammensetzung berechnen läfst.

Um aus der Galle ein Salz, das in Bezug auf die Basis homogen ist, darzustellen, habe ich zu einer wässerigen Lösung derselben Kalilauge zugesetzt, das hierdurch gefällte Kalisalz abfiltrirt, mit Kalilauge ausgewaschen und in absolutem Alkohol aufgelöst. In die Lösung wurde lange Zeit trockne Kohlensäure

geleitet, von dem Niederschlage abfiltrirt und Aether zugesetzt. Der zuerst entstehende Niederschlag reagirt alkalisch, von anhängendem kohlensaurem Kali das im Alkohol gelöst geblieben war; man trennt daher die Flüssigkeit von demselben und fällt sie hierauf vollständig mit Aether. Bei ruhigem Stehen verwandelt sich auch hierbei der Niederschlag in nadelförmige Krystalle. Dieselben wurden bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen :

0,4187 Grm. gaben 0,9062 Grm. Kohlensäure und 0,3142 Grm. Wasser.

0,7535 Grm. gaben 0,1255 Grm. schwefelsaures Kali.

	In 100 Theilen	Atomverhältnifs
Kohlenstoff	59,02	51,6
Wasserstoff	8,33	43,6
Kali	8,97	1

Zum Schlusse führe ich noch die Analyse des Natronsalzes an, das ich durch Zersetzen des basischen Bleiniederschlags mit kohlensaurem Natron, Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether erhalten habe.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab :

I. 0,3900 Grm. gaben 0,0547 Grm. schwefelsaures Natron.
0,3548 Grm. gaben 0,8090 Grm. Kohlensäure und 0,2787 Grm. Wasser.

II. 0,5735 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,0825 Grm. schwefelsaures Natron.
0,2280 Grm. gaben 0,5233 Grm. Kohlensäure und 0,1810 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	gefunden		Atomverhältnifs	
	I.	II.	I.	II.
Kohlenstoff	62,18	62,59	51,9	51,4
Wasserstoff	8,72	8,82	43,6	43,5
Natron	6,19	6,28	1	1

Diese Analysen mögen genügen, die Richtigkeit der auf synthetischem Wege gefundenen Formel der Choleïnsäure festzustellen und ich glaube dieselbe in der That ebenso fest begründet zu haben, als wenn es mir gelungen wäre, ihre Salze im Zustande der Reinheit darzustellen. Zugleich aber ergiebt sich aus den angeführten Analysen, dafs aufser cholsauren und choleïnsauren, Salzen, in der nach angegebenen Methoden gereinigten Ochsengalle, keine anderen Bestandtheile enthalten sind Mehrere Chemiker geben an, dafs die Galle aufser Fetten auch. alkalische Salze der fetten Säuren enthalte. Ich finde dies indessen nirgends auf eine glaubwürdige Weise nachgewiesen und obige Analysen zeigen deutlich, dafs dieselben in der That nicht vorhanden sind. Die fetten Säuren, welche man aus der Galle erhalten hat, stammen von den darin enthaltenen Glycerinverbindungen her; zuweilen wurden indessen die den fetten Säuren in ihren Eigenschaften nahe kommenden Zersetzungsproducte der Cholsäure und Choleïnsäure damit verwechselt.

Obgleich es mir daher gelungen ist, die Zusammensetzung der choleïnsauren Salze zu bestimmen, so liefsen sich doch die Eigenschaften derselben durch Untersuchung des Gemenges nicht mit grofser Bestimmtheit angeben. Die Untersuchung der Galle anderer Thiere, über welche ich in der Kürze eine ausführliche Mittheilung machen werde, hat mir jedoch gezeigt, dafs in ihnen meistens ebenfalls ein Gemenge von choleïnsauren und cholsauren Salzen vorkommt, aber in sehr abweichenden Verhältnissen. Die Fischgalle besteht fast ganz aus choleïnsauren Salzen und enthält nur geringe Mengen von Cholsäure. Ich habe ferner durch wiederholte Fällung der alkoholischen Lösung von Ochsengalle mit Aether, wobei jedesmal das zuerst Niederfallende, —dessen Schwefelgehalt gröfser ist, als der des letzten Niederschlags — wieder aufgelöst wurde, den Gehalt an Choleïnsäure aufserordentlich vermehren können und an beiden übereinstimmend folgende Eigenschaften beobachtet.

Eigenschaften der choleïnsauren Salze. Die Salze mit alkalischer Basis sind in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich; sie reagiren nicht auf Lackmuspapier; an feuchter Luft nehmen sie zwar beträchtlich an Gewicht zu, zerfliefsen aber nicht. Längere Zeit mit Aether in Berührung gelassen, verwandeln sie sich der ganzen Masse nach in strahlenförmige Krystalle. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt das Salz, bläht sich auf und verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Hinterlassung einer leicht schmelzbaren Asche. Die wässerige Lösung schmeckt sehr süfs mit einem bitteren Nachgeschmack. Dieselbe wird auf Zusatz von Säuren nicht gefällt, selbst nicht von concentrirter Schwefelsäure; die mit Säure versetzte Lösung läfst sich einen Augenblick zum Kochen erhitzen ohne sich zu trüben, nach kurzer Zeit aber scheiden sich ölartige, später festwerdende Tropfen von Choloïdinsäure aus. Die Flüssigkeit enthält hierauf Taurin gelöst. Auf Zusatz von concentrirter Kalilauge zu der wässerigen Lösung der choleïnsauren Alkalien scheidet sich das Kalisalz vollständig aus. Ebenso wird das Kalisalz durch kohlensaures Alkali, nicht aber durch schwefelsaure oder Chloralkalien abgeschieden. Aus der alkoholischen Lösung der choleïnsauren Alkalien scheidet Kohlensäure kein Alkali ab. Mit Kalk-, Baryt- und Magnesiasalzen entsteht kein Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak. Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd entsteht keine Trübung; basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt weifse Flocken, die sich nach kurzer Zeit zu einer pflasterartigen Masse vereinigen. Der Niederschlag löst sich beim Kochen vollständig auf und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Auch ein grofser Ueberschufs von basisch essigsaurem Bleioxyd löst denselben vollständig auf. Nachdem der Niederschlag mit basisch essigsaurem Bleioxyd sich abgesetzt hat, entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein neuer, dem ersten ähnlicher Niederschlag. Ein nicht unbedeutender Theil der Choleïnsäure bleibt gelöst. Durch Entfernen des

Blei's mittelst Schwefelwasserstoff, und Eindampfen auf ein geringeres Volum läfst sich mittelst Bleiessig ein neuer Niederschlag erhalten. Die wässerige, sowie die alkoholische Lösung der choleïnsauren Salze läfst sich im Wasserbade eindampfen, ohne dafs die Eigenschaften derselben verändert werden. Auch nach sehr langem Stehen an der Luft erleiden sie, im Falle sie rein sind, keine Veränderung. Dagegen läfst sich die Lösung der freien Säure, wie man sie durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhält, nicht ohne Zersetzung zur Trockne verdampfen. Der Rückstand löst sich in Wasser nicht mehr klar auf und giebt, nach dem Auflösen in Alkalien, mit verdünnten Säuren eine Fällung. Eine ähnliche Zersetzung erleidet, wie früher angeführt, auch die Cholsäure durch Abdampfen der alkoholischen Lösung; aufserdem lassen sich viele Beispiele aus der organischen Chemie anführen, wie die Aetherschwefelsäure, Oxaminsäure u. s. w., bei welchen unter gleichen Verhältnissen ebenfalls eine Zersetzung stattfindet.

Es scheint mir wahrscheinlich, dafs bei dieser Zersetzung der Choleïnsäure, bevor die Zerlegung in Taurin und stickstofffreie Säuren stattfindet, Zwischenproducte entstehen, die sich durch einen geringeren Wassergehalt von der Choleïnsäure unterscheiden. Diese Producte sind in reinem Wasser löslich, werden aber durch Säuren aus der Lösung gefällt.

Essigsaures Kupferoxyd gibt mit den wässerigen Lösungen der choleïnsauren Alkalien keinen Niederschlag; wenig Ammoniak fällt bläulich weifse Flocken, die durch mehr Ammoniak aufgelöst werden, wie dies auch bei Abwesenheit von Choleïnsäure geschieht. Salpetersaures Silberoxyd gibt keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak. Beim Kochen wird ein Theil des Silbers reducirt. Eisenchlorid gibt anfangs eine Fällung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid wieder verschwindet. Quecksilberchlorid gibt keinen Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnchlorür geben weifse Flocken. Mit

Schwefelsäure und Zucker erwärmt geben sie die violettrothe Farbe, wie die cholsauren Salze. *)

Nach dem bereits Mitgetheilten läfst sich voraussehen, welches die Zersetzungsproducte der gereinigten Ochsengalle sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien seyn müssen.

Bei der Behandlung mit Alkalien oder Baryt spaltet sich die Cholsäure in Cholalsäure und Glycocoll, die Choleïnsäure liefert Cholalsäure und Taurin. Da bei der Anwendung von Kali die Auffindung von Taurin und Glycocoll sehr schwierig ist, und bei zu starker Concentration diese Körper selbst wieder zersetzt werden, so wurde ihre Bildung früher nicht beobachtet, aber schon Demarçay und später Theyer und Schlosser geben als das einzige in Wasser unlösliche Product die Cholalsäure an. Ich selbst habe zu wiederholten Malen gereinigte Ochsengalle mit Baryt zersetzt, ohne andere Producte als Cholalsäure, Taurin und Glycocoll bemerken zu können, die indessen jedesmal vorhanden waren. Bei der Zersetzung der Galle mit Säuren entstehen dieselben in Wasser löslichen Producte, nämlich Taurin und Glycocoll; letzteres wurde bis jetzt übersehen. Das in Wasser unlösliche Product ist Choloïdinsäure oder bei längerem Kochen Dyslysin.

Die Eigenschaften der choleïnsauren Alkalien stimmen in vielen Puncten mit den, von Berzelius **) dem Bilin zugeschriebenen überein; derselbe läfst es unerwähnt, ob Bilin mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag gebe, bemerkt aber, dafs es „nicht durch concentrirte oder verdünnte Säuren gefällt werde.“ Mulder ***) indessen versichert, dafs das Bilin nicht im Mindesten durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt werde. Dagegen sagt er „concentrirte Säuren fällen es und

*) Ich habe mich überzeugt, dafs der Zucker bei der Pettenkofer'schen Reaction nicht durch *reine* Essigsäure ersetzt werden kann, obgleich häufig die käufliche Essigsäure, mit Schwefelsäure und Galle erwärmt, eine violettrothe Färbung annimmt.

**) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII S. 37.

***) Mulder's Unters. d. Galle S. 169.

verwandeln es in Bilifellinsäure, während dabei Taurin und Ammoniak frei werden." Diese Angabe zeigt deutlich, dafs Mulder's „Bilin" noch viel Cholsäure neben Choleïnsäure enthielt, denn nur in diesem Falle, oder wenn Zersetzung schon eingetreten war, entsteht durch Säuren eine Fällung. In jedem Falle aber erzeugt basisch essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag, wenn man nicht allzuverdünnte Lösungen anwendet oder einen grofsen Ueberschufs dieses Fällungsmittels hinzubringt. Uebrigens kann auch Mulder nur dem imaginären Bilin, wie es in der Galle *gedacht* wird, die Eigenschaft zuschreiben von Bleiessig nicht gefällt zu werden; denn das, was Mulder dargestellt hat gab, wie er selbst angiebt (S. 155), mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen geringen Niederschlag. Auch das von Berzelius dargestellte »Bilin" *mufs* durch Bleiessig gefällt werden, (wie ich mich durch mehrfache Versuche auch überzeugt habe) denn bei seiner Darstellung *) „wird die wässerige Lösung zur völligen Trocknifs verdunstet, so dafs der Rückstand zerspringt und dieser nun in wasserfreiem Alkohol gelöst." Zugleich gibt aber Berzelius an, dafs eine wässerige Auflösung des Bilins beim Abdampfen zersetzt werde und demnach mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag gebe. Berzelius schweigt daher von dieser Eigenschaft des Bilins, obgleich er der Beschreibung**) desselben 5 Seiten widmet und sagt S. 14: „die Probe, dafs das Bilin rein ist, besteht darin, dafs seine Lösung in Alkohol nicht durch ein wenig Schwefelsäure getrübt wird." Dieses so als rein gefundene Bilin kann aber neben Choleïnsäure noch eine Menge Cholsäure enthalten, da beide in der alkoholischen Lösung durchaus nicht durch Schwefelsäure gefällt werden.

Berzelius, sowie Mulder geben an, dafs bei der Zersetzung des Bilins durch Salzsäure***) „dieselbe eine Portion neugebildeten

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII. S. 14.
**) Ebendas. Bd. XLIII S. 36—41.
***) Ebendas. Bd. XLIII. S. 37.

Ammoniaks aufnehme.« Ammoniak *entsteht* aber nach meinen Versuchen, bei der Zersetzung der Galle durch Salzsäure nicht und der Stickstoffgehalt derselben zeigt deutlich, dafs neben Taurin zwar noch ein stickstoffhaltiger Körper gebildet werden mufs, der indessen nicht Ammoniak, sondern Glycocoll ist.*)

Ich habe nun noch einige Bemerkungen über die Angabe von Berzelius mitzutheilen, dafs durch Kochen mit Alkalien aus dem „Bilin" keine Cholalsäure (Cholsäure, Demarçay) erhalten werde. Er giebt an, dafs nach 24stündigem Kochen von Bilin mit Kalilauge er nur Fellinsäure und Cholinsäure (Choloïdinsäure) durch Ausfällen mit Salzsäure erhalten habe, „zum Beweise, dafs das Bilin zerstört war. Die saure Flüssigkeit wurde concentrirt, ohne dafs sich Merkmale von daraus angeschossener Cholsäure (Cholalsäure) zeigten." Niemand wird sich darüber wundern, dafs dies nicht der Fall war, da ja die Cholalsäure in Wasser so gut wie unlöslich ist, wie dies auch schon von Demarçay angegeben war. Ferner hatte schon Demarçay gezeigt, dafs die cholalsauren Salze durch Säuren in Flocken gefällt werden, welche sich allmählig zu einer festen Masse, ähnlich der Choloïdinsäure vereinigen, und erst nach dem Auflösen in siedendem Alkohol in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Eine ähnliche Zersetzung, wie durch Alkalien oder Säuren, erleidet die Ochsengalle, wenn man dieselbe, ohne sie von Schleim zu befreien, bei mittlerer Temperatur sich selbst überläfst. Indem der Gallenschleim in Fäulnifs übergeht, überträgt

---

*) In einer früheren Abhandlung habe ich nach Versuchen von Berzelius, Mulder, Demarçay etc. angenommen (S. 29), dafs der schwefelhaltige Stoff der Galle bei der Zersetzung „ein Harz, Taurin und Ammoniak" liefere. Das von diesen Chemikern gefundene Ammoniak ist entweder als Basis neben Kali und Natron in der Galle enthalten gewesen, oder ein secundäres Zersetzungsproduct des Glycocolls und Taurins.

er die Zersetzung auch auf die übrigen Bestandtheile der Galle. Es genügt in den heifsen Sommermonaten frische Ochsengalle 24 Stunden stehen zu lassen, um den Fäulnifsgeruch zu erzeugen und zugleich beobachtet man, dafs nun Essigsäure eine Fällung bewirkt. Statt des Gallenblasenschleims kann man als Ferment überhaupt jede der Fäulnifs fähige thierische Substanz anwenden. Auch durch vegetabilische Stoffe, z. B. Synaptase, läfst sich, wie neuere Versuche von Liebig zeigen, diese Zersetzung bewerkstelligen. Dagegen zeigt die *gereinigte* Galle in wässeriger Lösung, auch nach sehr langer Zeit keine ähnliche Zersetzung, die sich durch Fällbarkeit mit Essigsäure bemerklich machen würde.

Nach Berzelius, der diese Zersetzung zuerst untersuchte, entsteht hierbei Ammoniak, Taurin, Cholsäure (Cholalsäure), Fellansäure und Cholansäure, welche letztere harzartige Säuren sind. Die Eigenschaften der Fellansäure weichen indessen nur wenig von denen der Cholalsäure ab, und Berzelius vermuthet daher, dafs erstere Säure nur eine Modification der letzteren sei, „welche hartnäckig die Eigenschaft beibehalte, weder allein noch in den Salzen zu krystallisiren.“ Was die Eigenthümlichkeit der Cholansäure betrifft, so läfst sich aus dem Mitgetheilten nicht viel entnehmen und es ist nicht unmöglich, dafs sie ein Gemenge von Choloïdinsäure und von wenig Cholsäure ist. Ich hatte häufig Gelegenheit zu beobachten, dafs so lange nicht sämmtlicher Stickstoff und Schwefel als Glycocoll und Taurin ausgetreten sind, der durch Essigsäure aus zersetzter Galle erhaltene Niederschlag nicht krystallisirt und selbst geringe Mengen dieses harzartigen Zwischenproductes, das ich indessen durchaus nicht für eine eigenthümliche Substanz ausgeben und mit einem eigenen Namen bezeichnen will, erschweren die Krystallisation der Cholalsäure aufserordentlich. Diese Stoffe sind in Alkohol weit leichter löslich, als Cholalsäure und bleiben beim

Verdunsten als weiche Masse zurück, die sich in jedem Verhältnifs mit Alkohol mischen läfst.

Gorup-Besanez,*) der gleichfalls die Fäulnifsproducte der Galle untersuchte, führt als solche Ammoniak, Taurin und Choloïdinsäure auf, welche letztere Säure zuweilen ganz fehlt, während an ihrer Stelle Cholalsäure auftritt. Die Identität der von Gorup-Besanez aus fauler Galle erhaltenen Säure und der durch Zersetzung mittelst Alkalien entstehenden Cholalsäure ist nicht allein durch die Analyse nachgewiesen, sondern noch mehr durch die Gleichheit der Eigenschaften und namentlich der Krystallform. In der That krystallisirte diese Säure in quadratischen Säulen mit Pyramiden, deren Winkel nach Kobells Bestimmung annähernd 117° und 95° 30′ waren, demnach vollkommen übereinstimmend mit Kopp's Messung (S. 7). Auch habe ich selbst aus fauler Ochsengalle Cholalsäure erhalten, welche von der, durch Behandlung mit Alkalien dargestellten sich nicht unterscheiden liefs. Man könnte hiernach wohl berechtigt sein, die Cholsäure von Berzelius, welche, wie derselbe angiebt, bei der Fäulnifs der Galle in grofser Menge gebildet wird, für identisch mit Cholalsäure zu halten, wie denn auch die Beschreibung von Berzelius in vielen Puncten mit der meinigen übereinstimmt. Die gröfsere Löslichkeit in Wasser und die Eigenschaft in voluminösen Massen zu krystallisiren, die sich auf dem Filter zu einem Blatt zusammenlegen, wie Berzelius sagt, lassen sich durch eine Beimengung von Cholsäure erklären, welche Säure weit schwieriger bei der Fäulnifs zerstört wird und die ich in fauler Galle nach 4 Monaten noch aufgefunden habe. Die Angabe, dafs das Alkalisalz *nicht* durch kaustisches oder kohlensaures Alkali aus der wässerigen Lösung gefällt werde, mufs auf irgend einem Irrthum, vielleicht einem Druckfehler beruhen, weil alle aus der Ochsengalle darstellbaren

---

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX. S. 129.

Säuren, sowohl die stickstoffhaltigen als die stickstofffreien, nach meinen Versuchen diese Eigenschaft besitzen und weil ferner Berzelius diese Eigenschaft auch der Fellansäure zuschreibt, von der er, wie erwähnt, es für möglich hält, dafs sie nur eine unkrystallisirbare Modification seiner Cholsäure sey. Die Bemerkung in der Beschreibung von Berzelius „cholsaures Bleioxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd sind sämmtlich *sehr löslich* in Wasser," welche Mulder als *sehr leicht löslich* wiedergiebt, ist zu unbestimmt, um grofsen Werth darauf legen zu können, indem diese Salze zur quantitativen Bestimmung der Cholalsäure zwar zu leicht löslich sind, in der That aber nur um ein Geringes leichter sich im Wasser lösen, als die Cholalsäure selbst, welche, wie angeführt, 6000 Theile Wasser zur Lösung bedarf.

Vergleicht man die Cholalsäure mit anderen in der Natur vorkommenden Säuren, so findet man nur wenige, mit denen sie in einer nahen Beziehung zu stehen scheint. Es sind dies namentlich die Lithofellinsäure, die Lichesterinsäure und die Roccellsäure.

Was die Lithofellinsäure betrifft, so haben schon die Chemiker, welche sich zuerst mit der Untersuchung derselben beschäftigt haben, Göbel, Ettling und Will, eine nahe Beziehung derselben zu den Bestandtheilen der Galle vermuthet. Für die Lithofellinsäure wurden 2 Formeln aufgestellt:

$C_{42}\ H_{38}\ O_8$ (Ettling und Will) und

$C_{40}\ H_{36}\ O_8$ (Wöhler),

ohne dafs jedoch eine derselben durch Verbrennen ihrer Salze festgestellt wurde und beide Formeln zeigen keine augenfällige Beziehung zu Cholalsäure. Der in neuerer Zeit bestrittene Zusammenhang der Lithofellinsäure mit Gallenbestandtheilen gibt sich auch dadurch zu erkennen, dafs dieselbe, wie ich durch einen Versuch mich überzeugt habe, mit Schwefelsäure und Zucker die violette Färbung gibt, welche die Cholalsäure und Choloïdinsäure unter denselben Umständen zeigen.

Die Lichesterinsäure, welche Knop und Schnedermann*) in der Cetraria islandica auffanden und untersuchten, hat mit der Cholalsäure viele Eigenschaften gemein. Die Unlöslichkeit der Säure in Wasser, ihre Löslichkeit in Alkohol und Aether, das Verhalten der Alkalisalze, der Ammoniakverbindung und der Blei- und Silbersalze zeigt eine grofse Uebereinstimmung.

Aehnliches gilt von der Roccellsäure, welche Heeren in einer anderen Flechte (Roccella tinctoria) entdeckte. Alle diese Säuren haben fast sämmtliche Eigenschaften gemein und gewisse Beziehungen in der Zusammensetzung. Sie nähern sich dem Character der fetten Säuren, unterscheiden sich aber dadurch, dafs sie weder einen Seifenleim bilden, noch auch, wie ein grofser Theil der fetten Säuren, flüchtig sind. In ihrer Zusammensetzung nähern sich diese Säuren sämmtlich in so weit, als sie sehr kohlenstoff- und wasserstoffreich sind; die fetten Säuren enthalten, mit Ausnahme der Oelsäuren, sämmtlich gleiche Aequivalente von Kohlenstoff und Wasserstoff und meistens 4 Aeq. Sauerstoff, obige Säuren dagegen weniger Wasserstoff und mehr als 4 Aeq. Sauerstoff.

Das Verhältnifs der Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente in diesen Säuren ist nach den Analysen folgendes:

Cholalsäure	auf	100	Aeq.	Kohlenstoff	83	Aeq.	Wasserstoff
Lichesterinsäure	„	100	„	„	86	„	„
Lithofellinsäure	„	100	„	„	90	„	„
Roccellsäure	„	100	„	„	95	„	„
Oelsäure	„	100	„	„	94	„	„
Fette Säuren	„	100	„	„	100	„	„

Die Anzahl der Sauerstoffatome dieser Säuren ist sehr verschieden. Ich habe schon angeführt, dafs die Lithofellinsäure wahrscheinlich 8 Aeq. Sauerstoff enthält. Für die Lichesterinsäure geben Knop und Schnedermann die Formel: $C_{29} H_{25} O_{6}$

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. LV. S. 159.

an und für die der Salze C_{29} H_{24} O_5, MO. Ich halte indessen die Formel C_{28} H_{24} O_6 für das Säurehydrat und C_{28} H_{23} O_5, MO für die Salze, welche ebensogut mit den Resultaten der Analyse übereinstimmen, für wahrscheinlicher. Weitere Versuche, welche Knop und Schnedermann versprochen haben, werden die Richtigkeit der einen oder der andern Formel feststellen; ich setze zur Vergleichung die nach beiden Formeln berechneten Resultate her:

Lichesterinsäure					Barytsalz				
berechnet				gefunden	berechnet				gefunden
C_{29}	70,4	C_{28}	70,0	70,3	C_{29}	55,3	C_{28}	54,7	54,9
H_{25}	10,1	H_{24}	10,0	10,1	H_{24}	7,6	H_{23}	7,4	7,5
O_6	19,5	O_6	20,0	19,6	O_5	„	O_5	„	„
					BaO	24,3	BaO	24,8	24,8

Schlufs.

Durch die im Vorhergehenden mitgetheilte Untersuchung wird die hauptsächlich von Demarçay, Liebig, Theyer und Schlosser vertretene Ansicht von der Constitution der Ochsengalle im Wesentlichen bestätigt, dafs nämlich der organische Bestandtheil derselben einen sauren Character besitzt und nicht, wie Berzelius angegeben und Mulder in allen Theilen bestätigt hat, vollkommen indifferent ist und erst in Folge einer Zersetzung sich in Säuren, Ammoniak und Taurin verwandelt. Es scheint in der That unbegreiflich, wie man den so bedeutenden und sich ziemlich gleich bleibenden Aschengehalt, der nach Abrechnung des Kochsalzes 12—14 pC. beträgt, ganz oder gröfstentheils durch eine Beimengung von kohlensaurem Natron erklären konnte, während doch die frische Galle entweder nur eine ganz schwache, dem angenommenen bedeutenden Gehalt an kohlensaurem Natron durchaus nicht entsprechende alkalische Reaction besitzt, oder gar neutral ist.

Ebenso irrig zeigt sich ferner die Annahme, dafs die Galle ursprünglich und in frischem Zustande nur aus einem einzigen

Stoffe bestehe, der in Folge eingetretener Zersetzung mehrere Säuren, Fellinsäure, Cholinsäure, Bilifellinsäure und Bilicholinsäure liefere. Es findet vielmehr das Umgekehrte statt; frische Galle enthält 2 Hauptbestandtheile, aus welchen beiden aber, sowohl durch Zersetzung mit starken Säuren als auch mit Alkalien, eine einzige Säure erhalten werden kann.

Was die Bildung und Zersetzung der Galle im Organismus betrifft, so läfst sich bei unserer mangelhaften Kenntnifs der Albuminsubstanzen keine bestimmte Ansicht aufstellen. Bedenkt man aber, dafs in den Albuminsubstanzen ein Stoff vorhanden ist, der den Schwefel in einer ähnlichen Form enthält, wie dies im Taurin der Fall ist, dafs ferner nur die leimgebenden Gebilde, Wolle u. s. w. bei ihrer Zersetzung Glycocoll liefern, so erscheint die von Liebig aufgestellte Ansicht sehr wahrscheinlich, dafs nämlich die eine der in der Galle enthaltenen Säuren den Blutbestandtheilen, die andere den leimgebenden Gebilden ihre Entstehung verdanke.

Es scheint ferner nicht unwahrscheinlich, dafs die übrigen schwefel- und stickstoffhaltigen Substanzen des Thierkörpers in ähnlicher Weise gepaarte Verbindungen von Glycocoll, Leucin, Taurin (?) u. s. w. sind, wie dies bei den Gallenbestandtheilen der Fall ist. Eine sorgfältige Untersuchung der Zersetzungsproducte dieser Thiersubstanzen durch Säuren und Alkalien, erscheint in der That als ein dringendes Bedürfnifs für weitere Fortschritte der Thierchemie und wir müssen hoffen, dafs die schönen Untersuchungen von Schlieper und Guckelberger, nicht lange vereinzelt stehen bleiben werden.

